

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. März 2003 (20.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/022843 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 409/12,
A01N 43/56

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09750

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. August 2002 (31.08.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 44 185.1 7. September 2001 (07.09.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOFMANN, Michael
[DE/DE]; Heinigstrasse 17-19, App. 21, 67059 Lud-
wigshafen (DE). PARRA RAPADO, Liliana [ES/DE];

S6, 29-31, 68161 Mannheim (DE). VON DEYN, Wolf-
gang [DE/DE]; An der Bleiche 24, 67435 Neustadt (DE).
BAUMANN, Ernst [DE/DE]; Falkenstrasse 6a, 67373
Dudenhofen (DE). KORDES, Markus [DE/DE]; Ben-
sheimer Ring 13 d, 67227 Frankenthal (DE). MISSLITZ,
Ulf [DE/DE]; Mandelring 74, 67433 Neustadt (DE).
WITSCHEL, Matthias [DE/DE]; Höhenweg 12b, 67098
Bad Dürkheim (DE). ZAGAR, Cyrill [DE/DE]; Untere
Clignetstrasse 8, 68167 Mannheim (DE). LANDES, An-
dreas [DE/DE]; Grünewaldstrasse 15, 67354 Römerberg
Heiligenstein (DE).

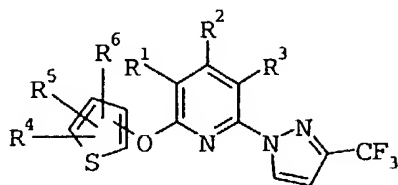
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PYRAZOLYL-SUBSTITUTED THIENYLOXYPYRIDINES

(54) Bezeichnung: PYRAZOLYL-SUBSTITUIERTE THIENYLOXY-PYRIDINE



(I)

(57) Abstract: The invention relates to pyra-
zolyl-substituted thienyloxy-pyridines of formula (I) in
which the variables have the following meanings:
R¹, R³ = H, halogen, cyano, nitro, alkyl, haloalkyl,
alkoxy, or haloalkoxy; R² = H, halogen, cyano,
alkenyl, alkynyl, haloalkyl, haloalkenyl, haloalkynyl,
alkoxy, alkenyloxy, alkynyloxy, haloalkoxy,
alkoxyalkyl, alkylamino, di-(alkyl)amino, alkylthio,
haloalkylthio, alkylsulphonyl, haloalkylsulphonyl,
alkylsulphonyl, haloalkylsulphonyl or COR⁷; R⁴,
R⁵, R⁶ = H, halogen, cyano, alkyl, haloalkyl, alkoxy,
haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkylsulphonyl,

or haloalkylsulphonyl and R⁷ = H, hydroxy, alkyl, alkoxy, amino, alkylamino or di(alkyl)amino. The invention further relates to the agriculturally applicable salts thereof, the method and intermediates for the production thereof and the use of said compounds or agents containing the same for combating undesired plants.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft pyrazolylsubstituierte Thienyloxy-Pyridine der Formel I, in der die Variablen die folgenden Bedeutungen haben: R¹, R³: Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy oder Halogenalkoxy; R²: Wasserstoff, Halogen, Cyano, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkynyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkynyloxy, Halogenalkoxy, Alkoxyalkyl, Alkylamino, Di-(alkyl)amino, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfinyl, Halogenalkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl oder COR⁷; R⁴, R⁵, R⁶: Wasserstoff, Halogen, Cyano, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfonyl oder Halogenalkylsulfonyl; R⁷: Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkoxy, Amino, Alkylamino oder Di(alkyl)amino; sowie deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze; Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung; sowie die Verwendung dieser Verbindungen oder diese enthaltende Mittel zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen.

WO 03/022843 A1



(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

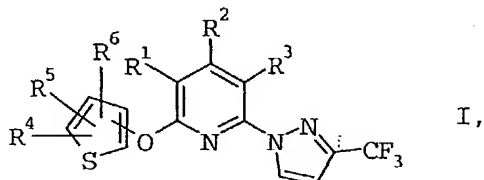
Pyrazolylsubstituierte Thienyloxy-Pyridine

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft pyrazolylsubstituierte Thienyloxy-Pyridine der Formel I

10



15

in der die Variablen die folgenden Bedeutungen haben:

20

R¹, R³ Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Halogenalkoxy;

25

R² Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₂-C₆-Halogenalkinyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl oder COR⁷;

30

R⁴, R⁵, R⁶ Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl oder C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl;

35

R⁷ Wasserstoff, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Amino, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)amino;

sowie deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze.

40

Außerdem betrifft die Erfindung Zwischenprodukte und Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, Mittel, welche diese enthalten, sowie die Verwendung dieser Derivate oder der diese Derivate enthaltende Mittel zur Schädpflanzenbekämpfung.

45

Herbizid wirksame Thienyloxyazine und 2-Aryloxy-6-pyrazol-Pyridine sind aus WO 99/24427 und EP-A-1 101 764 bekannt.

2

Die herbiziden Eigenschaften der bisher bekannten Verbindungen bzw. die Verträglichkeiten gegenüber Kulturpflanzen können jedoch nur bedingt befriedigen. Es lag daher dieser Erfindung die Aufgabe zugrunde, insbesondere herbizid wirksame Verbindungen mit verbesserten Eigenschaften zu finden.

Demgemäß wurden die pyrazolylsubstituierten Thienyloxy-Pyridine der Formel I sowie deren herbizide Wirkung gefunden.

10 Ferner wurden herbizide Mittel gefunden, die die Verbindungen I enthalten und eine sehr gute herbizide Wirkung besitzen. Außerdem wurden Verfahren zur Herstellung dieser Mittel und Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs mit den Verbindungen I gefunden.

15

Die Verbindungen der Formel I können je nach Substitutionsmuster ein oder mehrere Chiralitätszentren enthalten und liegen dann als Enantiomeren oder Diastereomergemische vor. Gegenstand der Erfindung sind sowohl die reinen Enantiomeren oder Diastereomeren

20 als auch deren Gemische.

Die Verbindungen der Formel I können auch in Form ihrer landwirtschaftlich brauchbaren Salze vorliegen, wobei es auf die Art des Salzes in der Regel nicht ankommt. Im allgemeinen kommen die Salze derjenigen Kationen oder die Säureadditionssalze derjenigen Säuren in Betracht, deren Kationen, beziehungsweise Anionen, die herbizide Wirkung der Verbindungen I nicht negativ beeinträchtigen.

30 Es kommen als Kationen, insbesondere Ionen der Alkalimetalle, vorzugsweise Lithium, Natrium und Kalium, der Erdalkalimetalle, vorzugsweise Calcium und Magnesium, und der Übergangsmetalle, vorzugsweise Mangan, Kupfer, Zink und Eisen, sowie Ammonium, wobei hier gewünschtenfalls ein bis vier Wasserstoffatome durch C₁-C₄-Alkyl, Hydroxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Hydroxy-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Phenyl oder Benzyl ersetzt sein können, vorzugsweise Ammonium, Dimethylammonium, Diisopropylammonium, Tetramethylammonium, Tetrabutylammonium, 2-(2-Hydroxyeth-1-oxy)eth-1-ylammonium, Di(2-hydroxyeth-1-yl)ammonium, Trimethylbenzylammonium, des weiteren Phosphoniumionen, Sulfoniumionen, vorzugsweise Tri(C₁-C₄-alkyl)sulfonium und Sulfoxoniumionen, vorzugsweise Tri(C₁-C₄-alkyl)sulfoxonium, in Betracht.

Anionen von brauchbaren Säureadditionssalzen sind in erster Linie Chlorid, Bromid, Fluorid, Hydrogensulfat, Sulfat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat, Nitrat, Hydrogencarbonat, Carbonat, Hexafluorosilikat, Hexafluorophosphat, Benzoat sowie die Anionen

von C₁-C₄-Alkansäuren, vorzugsweise Formiat, Acetat, Propionat und Butyrat.

Die für die Substituenten R¹-R⁷ genannten organischen Molekülteile
5 stellen Sammelbegriffe für individuelle Aufzählungen der einzelnen Gruppenmitglieder dar. Sämtliche Kohlenwasserstoffketten, also alle Alkyl-, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl-, Halogenalkenyl, Halogenalkynyl, Alkoxy-, Alkenyloxy, Alkynyloxy, Halogenalkoxy-, Alkoxyalkyl, Alkiylamino, Dialkylamino, Alkyl-
10 thio-, Halogenalkylthio-, Alkylsulfinyl-, Halogenalkylsulfinyl Alkylsulfonyl- und Halogenalkylsulfonyl-Teile können geradkettig oder verzweigt sein. Sofern nicht anders angegeben tragen halogenierte Substituenten vorzugsweise ein bis fünf, insbesondere ein bis drei, gleiche oder verschiedene Halogenatome.
15 Die Bedeutung Halogen steht jeweils für Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

Ferner bedeuten beispielsweise:

- 20 ♦ C₁-C₄-Alkyl sowie die Alkylteile von Hydroxy-C₁-C₄-alkyl, Hydroxy-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Tri(C₁-C₄-alkyl)sulfonium und Tri(C₁-C₄-alkyl)sulfoxonium: z.B. Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 1-Methylethyl, 1-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl;
- 25 ♦ C₁-C₆-Alkyl: C₁-C₄-Alkyl, wie voranstehend genannt, sowie z.B. 1-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, 1-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-3-methylpropyl;
- 35 ♦ C₂-C₆-Alkenyl: z.B. Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl,
- 45

4

- 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl,
 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl,
 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl,
 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl,
 5 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl,
 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl,
 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl,
 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl,
 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl,
 10 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl,
 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl,
 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl,
 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl,
 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl,
 15 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl,
 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl,
 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl,
 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;
- 20 ♦ C₂-C₆-Alkynyl: z.B. Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl,
 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl,
 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl,
 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl,
 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl,
 25 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl,
 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl,
 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl,
 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl,
 3-Methyl-1-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl,
 30 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl,
 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl,
 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl,
 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl,
 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;
- 35 ♦ C₁-C₆-Halogenalkyl: einen C₁-C₆-Alkylrest wie vorstehend ge-
 nannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom
 und/oder Iod substituiert ist, also z.B. Chlormethyl,
 Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl,
 40 Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlor-
 difluormethyl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Bromethyl,
 2-Iodethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-
 2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluor-
 ethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl, 2-Fluorpropyl,
 45 3-Fluorpropyl, 2,2-Difluorpropyl, 2,3-Difluorpropyl, 2-Chlor-
 propyl, 3-Chlorpropyl, 2,3-Dichlorpropyl, 2-Brompropyl,
 3-Brompropyl, 3,3,3-Trifluorpropyl, 3,3,3-Trichlorpropyl,

5

- 2,2,3,3,3-Pentafluorpropyl, Heptafluorpropyl, 1-(Fluor-methyl)-2-fluorethyl, 1-(Chlormethyl)-2-chlorethyl, 1-(Brom-methyl)-2-bromethyl, 4-Fluorbutyl, 4-Chlorbutyl, 4-Brombutyl, Nonafluorbutyl, 5-Fluorpentyl, 5-Chlorpentyl, 5-Brompentyl, 5-Iodpentyl, Undecafluorpentyl, 6-Fluorhexyl, 6-Chlorhexyl, 6-Bromhexyl, 6-Iodhexyl und Dodecafluorhexyl;
- ♦ C₂-C₆-Halogenalkenyl: ein C₂-C₆-Alkenylrest, wie voranstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, z.B. 2-Chlorvinyl, 2-Chlorallyl, 3-Chlorallyl, 2,3-Dichlorallyl, 3,3-Dichlorallyl, 2,3,3-Trichlorallyl, 2,3-Dichlorbut-2-enyl, 2-Bromvinyl, 2-Bromallyl, 3-Bromallyl, 2,3-Dibromallyl, 3,3-Dibromallyl, 2,3,3-Tribromallyl oder 2,3-Dibrombut-2-enyl;
- ♦ C₂-C₆-Halogenalkinyl: ein C₂-C₆-Alkinylrest, wie voranstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, z.B. 1,1-Difluorprop-2-in-1-yl, 3-Iod-prop-2-in-1-yl, 4-Fluorbut-2-in-1-yl, 4-Chlorbut-2-in-1-yl, 1,1-Difluorbut-2-in-1-yl, 4-Iodbut-3-in-1-yl, 5-Fluorpent-3-in-1-yl, 5-Iodpent-4-in-1-yl, 6-Fluorhex-4-in-1-yl oder 6-Iodhex-5-in-1-yl;
- ♦ C₁-C₄-Alkoxy: sowie die Alkoxyteile von Hydroxy-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl, z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, 1-Methylethoxy, Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy und 1,1-Dimethylethoxy;
- ♦ C₁-C₆-Alkoxy: C₁-C₄-Alkoxy wie voranstehend genannt, sowie z.B. Pentoxy, 1-Methylbutoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methoxylbutoxy, 1,1-Dimethylpropoxy, 1,2-Dimethylpropoxy, 2,2-Dimethylpropoxy, 1-Ethylpropoxy, Hexoxy, 1-Methylpentoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 4-Methylpentoxy, 1,1-Dimethylbutoxy, 1,2-Dimethylbutoxy, 1,3-Dimethylbutoxy, 2,2-Dimethylbutoxy, 2,3-Dimethylbutoxy, 3,3-Dimethylbutoxy, 1-Ethylbutoxy, 2-Ethylbutoxy, 1,1,2-Trimethylpropoxy, 1,2,2-Trimethylpropoxy, 1-Ethyl-1-methylpropoxy und 1-Ethyl-2-methylpropoxy;
- ♦ C₃-C₆-Alkenyloxy: z.B. Prop-1-en-1-yloxy, Prop-2-en-1-yloxy, 1-Methylethenyloxy, Buten-1-yloxy, Buten-2-yloxy, Buten-3-yloxy, 1-Methyl-prop-1-en-1-yloxy, 2-Methyl-prop-1-en-1-yloxy, 1-Methyl-prop-2-en-1-yloxy, 2-Methyl-prop-2-en-1-yloxy, Penten-1-yloxy, Penten-2-yloxy, Penten-3-yloxy, Penten-4-yloxy, 1-Methyl-but-1-en-1-yloxy, 2-Methyl-but-1-en-1-yloxy, 3-Methyl-but-1-en-1-yloxy, 1-Methyl-but-2-en-1-yloxy, 2-Methyl-but-2-en-1-yloxy, 3-Methyl-but-2-en-1-yloxy, 1-Methyl-

6

but-3-en-1-yloxy, 2-Methyl-but-3-en-1-yloxy, 3-Methyl-but-3-en-1-yloxy, 1,1-Dimethyl-prop-2-en-1-yloxy, 1,2-Dimethyl-prop-1-en-1-yloxy, 1,2-Dimethyl-prop-2-en-1-yloxy, 1-Ethyl-prop-1-en-2-yloxy, 1-Ethyl-prop-2-en-1-yloxy,
 5 Hex-1-en-1-yloxy, Hex-2-en-1-yloxy, Hex-3-en-1-yloxy, Hex-4-en-1-yloxy, Hex-5-en-1-yloxy, 1-Methyl-pent-1-en-1-yloxy, 2-Methyl-pent-1-en-1-yloxy, 3-Methyl-pent-1-en-1-yloxy, 4-Methyl-pent-1-en-1-yloxy, 1-Methyl-pent-2-en-1-yloxy, 2-Methyl-pent-2-en-1-yloxy, 3-Methyl-pent-2-en-1-yloxy, 4-Methyl-pent-2-en-1-yloxy, 1-Methyl-pent-3-en-1-yloxy, 2-Methyl-pent-3-en-1-yloxy, 3-Methyl-pent-3-en-1-yloxy, 4-Methyl-pent-3-en-1-yloxy, 1-Methyl-pent-4-en-1-yloxy, 2-Methyl-pent-4-en-1-yloxy, 3-Methyl-pent-4-en-1-yloxy, 4-Methyl-pent-4-en-1-yloxy, 1,1-Dimethyl-but-2-en-1-yloxy, 1,1-Dimethyl-but-3-en-1-yloxy, 1,2-Dimethyl-but-1-en-1-yloxy, 1,2-Dimethyl-but-2-en-1-yloxy, 1,2-Dimethyl-but-3-en-1-yloxy, 1,3-Dimethyl-but-1-en-1-yloxy, 1,3-Dimethyl-but-2-en-1-yloxy, 1,3-Dimethyl-but-3-en-1-yloxy, 2,2-Dimethyl-but-3-en-1-yloxy, 2,3-Dimethyl-but-1-en-1-yloxy, 2,3-Dimethyl-but-2-en-1-yloxy, 2,3-Dimethyl-but-3-en-1-yloxy, 3,3-Dimethyl-but-1-en-1-yloxy, 3,3-Dimethyl-but-2-en-1-yloxy, 1-Ethyl-but-1-en-1-yloxy, 1-Ethyl-but-2-en-1-yloxy, 1-Ethyl-but-3-en-1-yloxy, 2-Ethyl-but-1-en-1-yloxy, 2-Ethyl-but-2-en-1-yloxy, 2-Ethyl-but-3-en-1-yloxy, 1,1,2-Trimethyl-prop-2-en-1-yloxy,
 15 1-Ethyl-1-methyl-prop-2-en-1-yloxy, 1-Ethyl-2-methyl-prop-1-en-1-yloxy und 1-Ethyl-2-methyl-prop-2-en-1-yloxy;

♦ C₃-C₆-Alkinyloxy: z.B. Prop-1-in-1-yloxy, Prop-2-in-1-yloxy, But-1-in-1-yloxy, But-1-in-3-yloxy, But-1-in-4-yloxy, But-2-in-1-yloxy, Pent-1-in-1-yloxy, Pent-1-in-3-yloxy, Pent-1-in-4-yloxy, Pent-1-in-5-yloxy, Pent-2-in-1-yloxy, Pent-2-in-4-yloxy, Pent-2-in-5-yloxy, 3-Methyl-but-1-in-3-yloxy, 3-Methyl-but-1-in-4-yloxy, Hex-1-in-1-yloxy, Hex-1-in-3-yloxy, Hex-1-in-4-yloxy, Hex-1-in-5-yloxy, Hex-1-in-6-yloxy, Hex-2-in-1-yloxy, Hex-2-in-4-yloxy, Hex-2-in-5-yloxy, Hex-2-in-6-yloxy, Hex-3-in-1-yloxy, Hex-3-in-2-yloxy, 3-Methylpent-1-in-1-yloxy, 3-Methylpent-1-in-3-yloxy, 3-Methylpent-1-in-4-yloxy, 3-Methylpent-1-in-5-yloxy, 4-Methylpent-1-in-1-yloxy, 4-Methylpent-2-in-4-yloxy und 4-Methylpent-2-in-5-yloxy;
 30 40

♦ C₁-C₆-Halogenalkoxy: einen C₁-C₆-Alkoxyrest wie voranstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z.B. Fluormethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, Bromdifluormethoxy, 2-Fluorethoxy, 2-Chlorethoxy, 2-Brommethoxy, 2-Iodethoxy, 2,2-Difluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy,
 45

7

- 2-Chlor-2-fluorethoxy, 2-Chlor-2,2-difluorethoxy, 2,2-Dichlor-2-fluorethoxy, 2,2,2-Trichlorethoxy, Pentafluorethoxy, 2-Fluorpropoxy, 3-Fluorpropoxy, 2-Chlorpropoxy, 3-Chlorpropoxy, 2-Brompropoxy, 3-Brompropoxy, 2,2-Difluorpropoxy, 2,3-Difluorpropoxy, 2,3-Dichlorpropoxy, 3,3,3-Tri-
 5 fluorpropoxy, 3,3,3-Trichlorpropoxy, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropoxy, Heptafluorpropoxy, 1-(Fluormethyl)-2-fluorethoxy, 1-(Chlormethyl)-2-chlorethoxy, 1-(Brommethyl)-2-bromethoxy, 4-Fluorbutoxy, 4-Chlorbutoxy, 4-Brombutoxy, Nonafluorbutoxy, 10 5-Fluorpentoxy, 5-Chlorpentoxy, 5-Brompentoxy, 5-Iodpentoxy, Undecafluorpentoxy, 6-Fluorhexoxy, 6-Chlorhexoxy, 6-Bromhexoxy, 6-Iodhexoxy und Dodecafluorhexoxy;
- ♦ C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl: durch C₁-C₆-Alkoxy wie vorstehend
 15 genannt substituiertes C₁-C₄-Alkyl, also z.B. für Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Propoxymethyl, (1-Methylethoxy)methyl, Butoxymethyl, (1-Methylpropoxy)methyl, (2-Methylpropoxy)methyl, (1,1-Dimethylethoxy)methyl, 2-(Methoxy)ethyl, 2-(Ethoxy)ethyl, 2-(Propoxy)ethyl, 2-(1-Methylethoxy)ethyl, 20 2-(Butoxy)ethyl, 2-(1-Methylpropoxy)ethyl, 2-(2-Methylpropoxy)ethyl, 2-(1,1-Dimethylethoxy)ethyl, 2-(Methoxy)propyl, 2-(Ethoxy)propyl, 2-(Propoxy)propyl, 2-(1-Methylethoxy)propyl, 2-(Butoxy)propyl, 2-(1-Methylpropoxy)propyl, 2-(2-Methylpropoxy)propyl, 2-(1,1-Dimethylethoxy)propyl, 25 3-(Methoxy)propyl, 3-(Ethoxy)propyl, 3-(Propoxy)propyl, 3-(1-Methylethoxy)propyl, 3-(Butoxy)propyl, 3-(1-Methylpropoxy)propyl, 3-(2-Methylpropoxy)propyl, 3-(1,1-Dimethylethoxy)propyl, 2-(Methoxy)butyl, 2-(Ethoxy)butyl, 2-(Propoxy)butyl, 2-(1-Methylethoxy)butyl, 2-(Butoxy)butyl, 30 2-(1-Methylpropoxy)butyl, 2-(2-Methylpropoxy)butyl, 2-(1,1-Dimethylethoxy)butyl, 3-(Methoxy)butyl, 3-(Ethoxy)butyl, 3-(Propoxy)butyl, 3-(1-Methylethoxy)butyl, 3-(Butoxy)butyl, 3-(1-Methylpropoxy)butyl, 3-(2-Methylpropoxy)butyl, 3-(1,1-Dimethylethoxy)butyl, 4-(Methoxy)butyl, 35 4-(Ethoxy)butyl, 4-(Propoxy)butyl, 4-(1-Methylethoxy)butyl, 4-(Butoxy)butyl, 4-(1-Methylpropoxy)butyl, 4-(2-Methylpropoxy)butyl und 4-(1,1-Dimethylethoxy)butyl;
- ♦ C₁-C₆-Alkylamino: z.B. Methylamino, Ethylamino, Propylamino, 40 1-Methylethylamino, Butylamino, 1-Methylpropylamino, 2-Methylpropylamino, 1,1-Dimethylethylamino, Pentylamino, 1-Methylbutylamino, 2-Methylbutylamino, 3-Methylbutylamino, 2,2-Dimethylpropylamino, 1-Ethylpropylamino, Hexylamino, 1,1-Dimethylpropylamino, 1,2-Dimethylpropylamino, 1-Methylpentylamino, 2-Methylpentylamino, 3-Methylpentylamino, 45 4-Methylpentylamino, 1,1-Dimethylbutylamino, 1,2-Dimethylbutylamino, 1,3-Dimethylbutylamino, 2,2-Dimethylbutylamino,

2,3-Dimethylbutylamino, 3,3-Dimethylbutylamino, 1-Ethylbutylamino, 2-Ethylbutylamino, 1,1,2-Trimethylpropylamino, 1,2,2-Trimethylpropylamino, 1-Ethyl-1-methylpropylamino oder 1-Ethyl-2-methylpropylamino;

5

♦ Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino: z.B. N,N-Dimethylamino, N,N-Diethylamino, N,N-Dipropylamino, N,N-Di-(1-methylethyl)amino, N,N-Dibutylamino, N,N-Di-(1-methylpropyl)amino, N,N-Di-(2-methylpropyl)amino, N,N-Di-(1,1-dimethylethyl)amino, N-Ethyl-N-methylamino, N-Methyl-N-propylamino, N-Methyl-N-(1-methylethyl)amino, N-Butyl-N-methylamino, N-Methyl-N-(1-methylpropyl)amino, N-Methyl-N-(2-methylpropyl)amino, N-(1,1-Dimethylethyl)-N-methylamino, N-Ethyl-N-propylamino, N-Ethyl-

10

15

N-(1-methylethyl)amino, N-Butyl-N-ethylamino, N-Ethyl-N-(1-methylpropyl)amino, N-Ethyl-N-(2-methylpropyl)amino, N-Ethyl-N-(1,1-dimethylethyl)amino, N-(1-Methylethyl)-N-propylamino, N-Butyl-N-propylamino, N-(1-Methylpropyl)-N-propylamino, N-(2-Methylpropyl)-N-propylamino, N-(1,1-Dimethylethyl)-N-propylamino, N-Butyl-N-(1-methylethyl)amino, N-(1-Methylethyl)-N-(1-methylpropyl)amino, N-(1-Methylethyl)-N-(2-methylpropyl)amino, N-(1,1-Dimethylethyl)-N-(1-methylethyl)amino, N-Butyl-N-(1-methylpropyl)amino, N-Butyl-N-(2-methylpropyl)amino, N-Butyl-N-(1,1-dimethylethyl)amino, N-(1-Methylpropyl)-N-(2-methylpropyl)amino, N-(1,1-Dimethylethyl)-N-(1-methylpropyl)amino und N-(1,1-Dimethylethyl)-N-(2-methylpropyl)amino;

20

25

30

♦ C₁-C₆-Alkylthio: z.B. Methylthio, Ethylthio, Propylthio, 1-Methylethylthio, Butylthio, 1-Methylpropylthio, 2-Methylpropylthio und 1,1-Dimethylethylthio, Pentylthio, 1-Methylbutylthio, 2-Methylbutylthio, 3-Methylbutylthio, 2,2-Dimethylpropylthio, 1-Ethylpropylthio, Hexylthio, 1,1-Dimethylpropylthio, 1,2-Dimethylpropylthio, 1-Methylpentylthio, 2-Methylpentylthio, 3-Methylpentylthio, 4-Methylpentylthio, 1,1-Dimethylbutylthio, 1,2-Dimethylbutylthio, 1,3-Dimethylbutylthio, 2,2-Dimethylbutylthio, 2,3-Dimethylbutylthio, 3,3-Dimethylbutylthio, 1-Ethylbutylthio, 2-Ethylbutylthio, 1,1,2-Trimethylpropylthio, 1,2,2-Trimethylpropylthio, 1-Ethyl-1-methylpropylthio und 1-Ethyl-2-methylpropylthio;

35

40

45

♦ C₁-C₆-Halogenalkylthio: einen C₁-C₆-Alkylthiorest wie voranstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z.B. Fluormethylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Chlor-

- difluormethylthio, Bromdifluormethylthio, 2-Fluorethylthio, 2-Chlorethylthio, 2-Bromethylthio, 2-Iodethylthio, 2,2-Difluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, 2,2,2-Trichlorethylthio, 2-Chlor-2-fluorethylthio,
- 5 2-Chlor-2,2-difluorethylthio, 2,2-Dichlor-2-fluorethylthio, Pentafluorethylthio, 2-Fluorpropylthio, 3-Fluorpropylthio, 2-Chlorpropylthio, 3-Chlorpropylthio, 2-Brompropylthio, 3-Brompropylthio, 2,2-Difluorpropylthio, 2,3-Difluorpropylthio, 2,3-Dichlorpropylthio, 3,3,3-Trifluorpropylthio,
- 10 3,3,3-Trichlorpropylthio, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropylthio, Heptafluorpropylthio, 1-(Fluormethyl)-2-fluorethylthio, 1-(Chlormethyl)-2-chlorethylthio, 1-(Brommethyl)-2-bromethylthio, 4-Fluorbutylthio, 4-Chlorbutylthio, 4-Brombutylthio, Nonafluorbutylthio, 5-Fluorpentylthio, 5-Chlorpentylthio, 5-Brompentylthio, 5-Iodpentylthio, Undecafluorpentylthio, 6-Fluorhexylthio, 6-Chlorhexylthio, 6-Bromhexylthio, 6-Iodhexylthio und Dodecafluorhexylthio;
- ♦ C₁-C₆-Alkylsulfinyl (C₁-C₆-Alkyl-S(=O)-): z.B. Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Propylsulfinyl, 1-Methylethylsulfinyl, Butylsulfinyl, 1-Methylpropylsulfinyl, 2-Methylpropylsulfinyl, 1,1-Dimethylethylsulfinyl, Pentylsulfinyl, 1-Methylbutylsulfinyl, 2-Methylbutylsulfinyl, 3-Methylbutylsulfinyl, 2,2-Dimethylpropylsulfinyl, 1-Ethylpropylsulfinyl, 1,1-Dimethylpropylsulfinyl, 1,2-Dimethylpropylsulfinyl, Hexylsulfinyl, 1-Methylpentylsulfinyl, 2-Methylpentylsulfinyl, 3-Methylpentylsulfinyl, 4-Methylpentylsulfinyl, 1,1-Dimethylbutylsulfinyl, 1,2-Dimethylbutylsulfinyl, 1,3-Dimethylbutylsulfinyl, 2,2-Dimethylbutylsulfinyl, 2,3-Dimethylbutylsulfinyl, 3,3-Dimethylbutylsulfinyl, 1-Ethylbutylsulfinyl, 2-Ethylbutylsulfinyl, 1,1,2-Trimethylpropylsulfinyl, 1,2,2-Trimethylpropylsulfinyl, 1-Ethyl-1-methylpropylsulfinyl und 1-Ethyl-2-methylpropylsulfinyl;
- 35 ♦ C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl: C₁-C₆-Alkylsulfinylrest wie voranstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z.B. Fluormethylsulfinyl, Difluormethylsulfinyl, Trifluormethylsulfinyl, Chlordifluormethylsulfinyl, Bromdifluormethylsulfinyl,
- 40 2-Fluorethylsulfinyl, 2-Chlorethylsulfinyl, 2-Bromethylsulfinyl, 2-Iodethylsulfinyl, 2,2-Difluorethylsulfinyl, 2,2,2-Trifluorethylsulfinyl, 2,2,2-Trichlorethylsulfinyl, 2-Chlor-2-fluorethylsulfinyl, 2-Chlor-2,2-difluorethylsulfinyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethylsulfinyl, Pentafluorethylsulfinyl, 2-Fluorpropylsulfinyl, 3-Fluorpropylsulfinyl, 2-Chlorpropylsulfinyl, 3-Chlorpropylsulfinyl, 2-Brompropylsulfinyl, 3-Brompropylsulfinyl, 2,2-Difluorpropylsulfinyl, 2,3-Difluor-
- 45

10

propylsulfinyl, 2,3-Dichlorpropylsulfinyl, 3,3,3-Trifluorpropylsulfinyl, 3,3,3-Trichlorpropylsulfinyl, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropylsulfinyl, Heptafluorpropylsulfinyl, 1-(Fluormethyl)-2-fluorethylsulfinyl, 1-(Chlormethyl)-2-chlorethylsulfinyl, 1-(Brommethyl)-2-bromethylsulfinyl, 4-Fluorbutylsulfinyl, 4-Chlorbutylsulfinyl, 4-Brombutylsulfinyl, Nonafluorbutylsulfinyl, 5-Fluorpentylsulfinyl, 5-Chlorpentylsulfinyl, 5-Brompentylsulfinyl, 5-Iodpentylsulfinyl, Undecafluorpentylsulfinyl, 6-Fluorhexylsulfinyl, 6-Chlorhexylsulfinyl, 6-Bromhexylsulfinyl, 6-Iodhexylsulfinyl und Dodecafluorhexylsulfinyl;

- ♦ C₁-C₆-Alkylsulfonyl (C₁-C₆-Alkyl-S(=O)₂-): z.B. Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl, 1-Methylethylsulfonyl, Butylsulfonyl, 1-Methylpropylsulfonyl, 2-Methylpropylsulfonyl, 1,1-Dimethylethylsulfonyl, Pentylsulfonyl, 1-Methylbutylsulfonyl, 2-Methylbutylsulfonyl, 3-Methylbutylsulfonyl, 1,1-Dimethylpropylsulfonyl, 1,2-Dimethylpropylsulfonyl, 2,2-Dimethylpropylsulfonyl, 1-Ethylpropylsulfonyl, Hexylsulfonyl, 1-Methylpentylsulfonyl, 2-Methylpentylsulfonyl, 3-Methylpentylsulfonyl, 4-Methylpentylsulfonyl, 1,1-Dimethylbutylsulfonyl, 1,2-Dimethylbutylsulfonyl, 1,3-Dimethylbutylsulfonyl, 2,2-Dimethylbutylsulfonyl, 2,3-Dimethylbutylsulfonyl, 3,3-Dimethylbutylsulfonyl, 1-Ethylbutylsulfonyl, 2-Ethylbutylsulfonyl, 1,1,2-Trimethylpropylsulfonyl, 1,2,2-Trimethylpropylsulfonyl, 1-Ethyl-1-methylpropylsulfonyl und 1-Ethyl-2-methylpropylsulfonyl;
- ♦ C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl: einen C₁-C₆-Alkylsulfonylrest wie voranstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z.B. Fluormethylsulfonyl, Difluormethylsulfonyl, Trifluormethylsulfonyl, Chlordifluormethylsulfonyl, Bromdifluormethylsulfonyl, 2-Fluorethylsulfonyl, 2-Chlorethylsulfonyl, 2-Bromethylsulfonyl, 2-Iodethylsulfonyl, 2,2-Difluorethylsulfonyl, 2,2,2-Trifluorethylsulfonyl, 2-Chlor-2-fluorethylsulfonyl, 2-Chlor-2,2-difluorethylsulfonyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethylsulfonyl, 2,2,2-Trichlorethylsulfonyl, Pentafluorethylsulfonyl, 2-Fluorpropylsulfonyl, 3-Fluorpropylsulfonyl, 2-Chlorpropylsulfonyl, 3-Chlorpropylsulfonyl, 2-Brompropylsulfonyl, 3-Brompropylsulfonyl, 2,2-Difluorpropylsulfonyl, 2,3-Difluorpropylsulfonyl, 2,3-Dichlorpropylsulfonyl, 3,3,3-Trifluorpropylsulfonyl, 3,3,3-Trichlorpropylsulfonyl, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropylsulfonyl, Heptafluorpropylsulfonyl, 1-(Fluormethyl)-2-fluorethylsulfonyl, 1-(Chlormethyl)-2-chlorethylsulfonyl, 1-(Brommethyl)-2-bromethylsulfonyl,

11

4-Fluorbutylsulfonyl, 4-Chlorbutylsulfonyl, 4-Brombutylsulfonyl, Nonafluorbutylsulfonyl, 5-Fluorpentylsulfonyl, 5-Chlorpentylsulfonyl, 5-Brompentylsulfonyl, 5-Iodpentylsulfonyl, 6-Fluorhexylsulfonyl, 6-Bromhexylsulfonyl, 6-Iodhexylsulfonyl und Dodecafluorhexylsulfonyl;

5

In einer besonderen Ausführungsform haben die Variablen der Verbindungen der Formel I folgende Bedeutungen, wobei diese für sich allein betrachtet als auch in der Kombination miteinander besondere Ausgestaltungen der Verbindungen der Formel I darstellen:

10

Bevorzugt sind die pyrazolybsubstituierten Thienyloxy-Pyridine der Formel I, in der

15

R¹, R³ Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl; besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen wie Fluor, Chlor oder Brom, C₁-C₆-Alkyl, wie Methyl oder Ethyl; insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Methyl;

20

bedeuten.

Außerdem sind die pyrazolybsubstituierten Thienyloxy-Pyridine der Formel I bevorzugt, in der

R¹ Wasserstoff; und

30

R³ Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Halogenalkyl; besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen wie Fluor, Chlor oder Brom, C₁-C₆-Alkyl, wie Methyl oder Ethyl; insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Methyl;

35

bedeuten.

Außerdem sind die pyrazolybsubstituierten Thienyloxy-Pyridine der Formel I bevorzugt, in der

40

R¹ Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Halogenalkyl;

45

besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen wie Fluor, Chlor oder Brom, C₁-C₆-Alkyl, wie Methyl oder Ethyl;

12

insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Methyl; und

R³ Wasserstoff;

5

bedeuten.

Ebenso bevorzugt sind die pyrazolybsubstituierten Thienyloxy-Pyridine der Formel I, in der

10

R² Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio oder COR⁷;
besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano oder C₁-C₆-Halogenalkyl wie z.B. Fluormethyl, Chlormethyl, Brommethyl oder Trifluormethyl, C₁-C₆-Alkoxy wie z.B. Methoxy oder C₁-C₆-Alkylthio, wie z.B. Methylthio;
insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Trifluormethyl

15

20

bedeutet.

Des weiteren werden die pyrazolybsubstituierten Thienyloxy-Pyridine der Formel I bevorzugt, in der

25

R² Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkenyloxy, C₁-C₆-Alkinyloxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl oder C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl;
sehr bevorzugt Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di(C₁-C₄-alkyl)amino oder C₁-C₆-Alkylthio;
besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, C₁-C₆-Alkoxy wie z.B. Methoxy oder C₁-C₆-Alkylthio, wie z.B. Methylthio;
insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano oder Methoxy;

30

35

40

bedeutet.

Ebenso bevorzugt sind die pyrazolybsubstituierten Thienyloxy-Pyridine der Formel I, in der

45

13

- R² C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Halogenalkyl,
C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₂-C₆-Halogenalkynyl, C₁-C₆-Alkoxy-
C₁-C₄-alkyl oder COR⁷;
sehr bevorzugt C₁-C₆-Halogenalkyl oder COR⁷;
5 besonders bevorzugt C₁-C₆-Halogenalkyl wie z.B. Fluor-
methyl, Chlormethyl, Brommethyl oder Trifluormethyl;
insbesondere bevorzugt Trifluormethyl;

bedeutet.

10

Des weiteren werden die pyrazolylsubstituierten Thienyloxy-
Pyridine der Formel I bevorzugt, in der

- R¹, R³ Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl oder
15 C₁-C₆-Halogenalkyl;
besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen wie Fluor, Chlor
oder Brom, C₁-C₆-Alkyl, wie Methyl oder Ethyl,
C₁-C₆-Halogenalkyl wie Fluormethyl, Chlormethyl oder Tri-
fluormethyl;
20 insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor oder
Methyl; und

- R² Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Halogenalkyl,
C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di(C₁-C₄-alkyl)amino,
25 C₁-C₆-Alkylthio oder COR⁷;
besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen, wie z.B. Fluor,
Chlor oder Brom, Cyano, C₁-C₆-Halogenalkyl wie z.B.
Fluormethyl, Chlormethyl, Brommethyl oder Trifluormethyl,
C₁-C₆-Alkoxy wie z.B. Methoxy oder C₁-C₆-Alkylthio, wie
30 z.B. Methylthio;
insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano,
Methoxy oder Trifluormethyl;

bedeuten.

35

Ebenso sind die pyrazolylsubstituierten Thienyloxy-Pyridine der
Formel I bevorzugt, in der

- R¹ Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl oder
40 C₁-C₆-Halogenalkyl;
besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen wie Fluor, Chlor
oder Brom, C₁-C₆-Alkyl, wie Methyl oder Ethyl,
C₁-C₆-Halogenalkyl wie Fluormethyl, Chlormethyl oder Tri-
fluormethyl;
45 insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor oder
Methyl; und

14

- R² Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Halogenalkyl,
C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di(C₁-C₄-alkyl)amino,
C₁-C₆-Alkylthio oder COR⁷;
besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen, wie z.B. Fluor,
5 Chlor oder Brom, Cyano, C₁-C₆-Halogenalkyl wie z.B.
Fluormethyl, Chlormethyl, Brommethyl oder Trifluormethyl,
C₁-C₆-Alkoxy wie z.B. Methoxy oder C₁-C₆-Alkylthio, wie
z.B. Methylthio;
insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano,
10 Methoxy oder Trifluormethyl; und

R³ Wasserstoff

bedeuten.

15

Daneben sind die pyrazolylsubstituierten Thienyloxy-Pyridine der
Formel I bevorzugt, in der

20

R¹ Wasserstoff;

25

R² Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Halogenalkyl,
C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di(C₁-C₄-alkyl)amino,
C₁-C₆-Alkylthio oder COR⁷;
besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen, wie z.B. Fluor,
Chlor oder Brom, Cyano, C₁-C₆-Halogenalkyl wie z.B.
Fluormethyl, Chlormethyl, Brommethyl oder Trifluormethyl,
C₁-C₆-Alkoxy wie z.B. Methoxy oder C₁-C₆-Alkylthio, wie
z.B. Methylthio;
insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano,
30 Methoxy oder Trifluormethyl; und

35

R³ Wasserstoff;

bedeuten.

40

Des weiteren sind die pyrazolylsubstituierten Thienyloxy-Pyridine
der Formel I bevorzugt, in der

45

R¹ Halogen, wie z. Fluor, Chlor oder Brom;
besonders bevorzugt Fluor oder Chlor;

R² Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Halogenalkyl,
C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di(C₁-C₄-alkyl)amino,
C₁-C₆-Alkylthio oder COR⁷;

45

15

besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, C₁-C₆-Halogenalkyl wie z.B.

Fluormethyl, Chlormethyl, Brommethyl oder Trifluormethyl, C₁-C₆-Alkoxy wie z.B. Methoxy oder C₁-C₆-Alkylthio, wie

5

z.B. Methylthio;

insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Trifluormethyl; und

R³

Halogen, wie z. Fluor, Chlor oder Brom;

10

besonders bevorzugt Fluor oder Chlor;

bedeuten.

Ebenso bevorzugt sind die pyrazolylsubstituierten Thienyloxy-

15

Pyridine der Formel I, in der jeweils unabhängig voneinander

R⁴, R⁵, R⁶ Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl,

C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl;

20

besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylsulfonyl oder C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl;

25

insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, C₁-C₆-Halogenalkyl, wie Trifluormethyl, Trichlormethyl oder Difluormethyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy wie Difluormethoxy oder Trifluormethoxy;

30

sehr bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor, Trifluormethyl oder Difluormethoxy;

bedeuten.

35

Ebenso bevorzugt sind die pyrazolylsubstituierten Thienyloxy-Pyridine der Formel I, in der R⁶ Wasserstoff und jeweils unabhängig voneinander

R⁴, R⁵

Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Halogenalkyl;

40

besonders bevorzugt Wasserstoff, Chlor, Methyl oder Trifluormethyl;

bedeuten.

45

16

Ebenso bevorzugt sind die pyrazolylylsubstituierten Thienyloxy-Pyridine der Formel I, in der

R⁷ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy, wie z.B.
5 Methoxy oder Ethoxy,
 besonders bevorzugt Wasserstoff, Methoxy oder Ethoxy;

bedeutet.

10 Insbesondere ebenso bevorzugt sind die pyrazolylylsubstituierten Thienyloxy-Pyridine der Formel I, in der der Thienylrest in 3-Position über das Sauerstoffatom mit dem Pyridingerüst verknüpft und mit R⁴ und R⁵ in 4 bzw. 5-Position substituiert ist.

15 Ebenso insbesondere bevorzugt sind die pyrazolylylsubstituierten Thienyloxy-Pyridine der Formel I, in der der Thienylrest in 2-Position über das Sauerstoffatom mit dem Pyridingerüst verknüpft und mit R⁴ und R⁵ in 4 bzw. 5-Position substituiert ist.

20 Ebenso bevorzugt sind die pyrazolylylsubstituierten Thienyloxy-Pyridine der Formel I, in der R⁵ und R⁶ Wasserstoff und

R⁴ Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder
 C₁-C₆-Halogenalkoxy;

25 besonders bevorzugt Halogen oder C₁-C₆-Halogenalkyl;
 sehr bevorzugt Fluor, Chlor oder Trifluormethyl;

bedeutet.

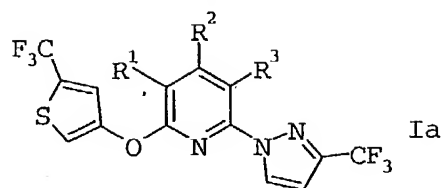
30 Insbesondere ebenso bevorzugt sind die pyrazolylylsubstituierten Thienyloxy-Pyridine der Formel I, in der der Thienylrest in 3-Position über das Sauerstoffatom mit dem Pyridingerüst verknüpft und mit R⁴ in 5-Position substituiert ist.

35 Insbesondere ebenso bevorzugt sind die pyrazolylylsubstituierten Thienyloxy-Pyridine der Formel I, in der der Thienylrest in 2-Position über das Sauerstoffatom mit dem Pyridingerüst verknüpft und mit R⁴ in 5-Position substituiert ist.

40 Außerordentlich bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ia (mit R⁴ = 5-CF₃, R⁵ = H, R⁶ = H; der Thienylrest ist in 3-Position über ein Sauerstoffatom mit dem Pyridingerüst verknüpft), insbesondere die Verbindungen Ia.1 bis Ia.52 der Tabelle 1, wobei die Definitionen der Variablen R¹ bis R⁶ nicht nur in Kombination miteinander,

45 sondern auch jeweils für sich allein betrachtet für die erfindungsgemäßen Verbindungen eine besondere Rolle spielen.

17



5

Tabelle 1

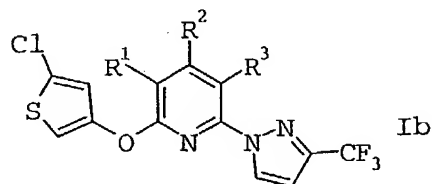
Nr.	R ¹	R ²	R ³
Ia.1	H	H	H
Ia.2	H	Cl	H
Ia.3	H	CN	H
Ia.4	H	CH ₂ Br	H
Ia.5	H	CF ₃	H
Ia.6	H	OCH ₃	H
Ia.7	H	OCH ₃	CN
Ia.8	CN	OCH ₃	H
Ia.9	H	SCH ₃	H
Ia.10	H	CHO	H
Ia.11	H	CO ₂ CH ₃	H
Ia.12	H	H	Cl
Ia.13	H	H	CN
Ia.14	H	H	NO ₂
Ia.15	H	H	CH ₃
Ia.16	H	H	CH ₂ Cl
Ia.17	H	H	CF ₃
Ia.18	Cl	H	H
Ia.19	CN	H	H
Ia.20	NO ₂	H	H
Ia.21	CH ₃	H	H
Ia.22	CH ₂ Cl	H	H
Ia.23	CF ₃	H	H
Ia.24	F	H	F
Ia.25	F	F	F
Ia.26	F	Cl	F
Ia.27	F	Br	F
Ia.28	F	CN	F
Ia.29	F	CF ₃	F
Ia.30	F	OCH ₃	F
Ia.31	F	SCH ₃	F
Ia.32	F	N(CH ₃) ₂	F

18

Nr.	R ¹	R ²	R ³
Ia.33	F	CO ₂ H	F
Ia.34	F	CO ₂ CH ₃	F
5 Ia.35	Cl	H	Cl
Ia.36	Cl	F	Cl
Ia.37	Cl	Cl	Cl
Ia.38	Cl	CN	Cl
10 Ia.39	Cl	CF ₃	Cl
Ia.40	Cl	OCH ₃	Cl
Ia.41	Cl	SCH ₃	Cl
Ia.42	NO ₂	H	NO ₂
Ia.43	CH ₃	H	CH ₃
15 Ia.44	CF ₃	H	CF ₃
Ia.45	Cl	H	CF ₃
Ia.46	NO ₂	H	CF ₃
Ia.47	CH ₃	H	CF ₃
20 Ia.48	CF ₃	H	Cl
Ia.49	CF ₃	H	NO ₂
Ia.50	CF ₃	H	CH ₃
Ia.51	F	H	CN
25 Ia.52	CN	H	F

Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Ib, insbesondere die Verbindungen Ib.1 bis Ib.52, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia.1 bis Ia.52 dadurch unterscheiden, daß R⁴ in 5-Position Chlor ist.

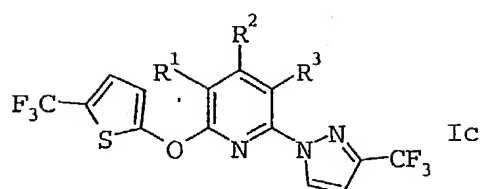
35



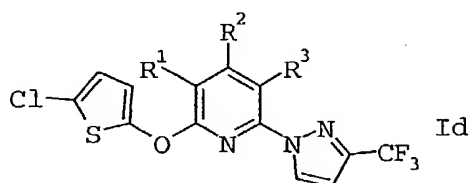
Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Ic, insbesondere die Verbindungen Ic.1 bis Ic.52, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia.1 bis Ia.52 dadurch unterscheiden, daß der Thienylrest in 2-Position über das Sauerstoffatom mit dem Pyridingerüst verknüpft ist.

45

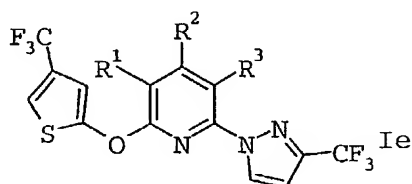
19



Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Id, insbesondere die Verbindungen Id.1 bis Id.52, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia.1 bis Ia.52 dadurch unterscheiden, daß R⁴ in 5-Position Chlor ist und der Thienylrest in 2-Position über das Sauerstoffatom mit dem Pyridingerüst verknüpft ist.



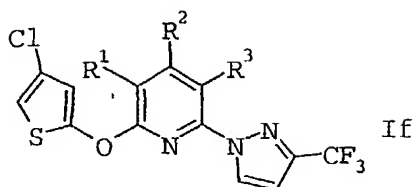
Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Ie, insbesondere die Verbindungen Ie.1 bis Ie.52, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia.1 bis Ia.52 dadurch unterscheiden, daß R⁴ in 4-Position Trifluormethyl ist und der Thienylrest in 2-Position über das Sauerstoffatom mit dem Pyridingerüst verknüpft ist.



Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel If, insbesondere die Verbindungen If.1 bis If.52, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia.1 bis Ia.52 dadurch unterscheiden, daß R⁴ in 4-Position Chlor ist und der Thienylrest in 2-Position über das Sauerstoffatom mit dem Pyridingerüst verknüpft ist.

45

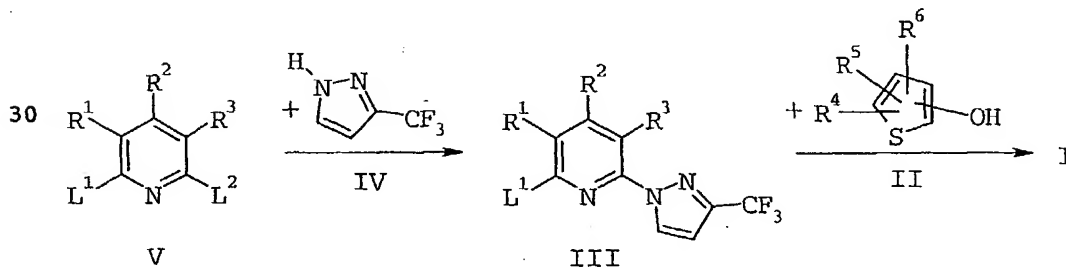
20



Die pyrazolylysubstituierten Thienyloxy-Pyridine der Formel I sind auf verschiedene Art und Weise erhältlich, beispielsweise nach folgenden Verfahren.

Verfahren A

Ausgehend von Pyridinen der Formel V erhält man durch Umsetzung mit 3-Trifluormethyl-1H-pyrazol IV die 3-Trifluormethyl-1H-pyrazol-1-yl-substituierten Pyridine der Formel III. L¹ und L² stehen für nucleophil austauschbare Abgangsgruppen wie Halogen, z.B. Fluor, Chlor und Brom, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, wie z.B. Methylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyloxy, wie z.B. Methylsulfonyloxy, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyloxy oder Trialkylammonium, bevorzugt sind Fluor, Chlor oder Brom, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, wie z.B. Methylsulfonyl, oder C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyloxy, wie z.B. Trifluormethylsulfonyloxy. Diese werden dann mit Hydroxythiophenen der Formel II zu pyrazolsubstituierten Thienyloxy-Pyridinen der Formel I umgesetzt:



Die Umsetzung von Pyridinen der Formel V zu 3-Trifluormethyl-1H-pyrazol-1-yl-substituierten Pyridinen der Formel III erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 0°C bis 200°C, vorzugsweise 10°C bis 100°C, in einem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer Base [vgl. WO 98/40379; EP 1 101 764].

Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Gemische von C₅-C₈-Alkanen, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, sowie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und

21

Dimethylacetamid, besonders bevorzugt Acetonitril und Dimethylformamid.

Ebenfalls geeignete Lösungsmittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Toluol und Xylol.

Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

- 10 Als Basen kommen im allgemeinen anorganische Verbindungen wie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide wie Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Calciumhydroxid, Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydride wie Lithiumhydrid, Natriumhydrid, Kaliumhydrid und Calciumhydrid, Alkalimetallamide wie
- 15 Lithiumamid, Natriumamid und Kaliumamid, Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate wie Lithiumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallalkoholate wie Natriummethanolat, Natriumethanolat, Kaliumethanolat, Kaliumtert.-Butylat und Kaliumtert.-Pentylat; organische Basen, z.B.
- 20 tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triethylamin, Diisopropylethylamin und N-Methylpiperidin, Pyridin, substituierte Pyridine wie Collidin, Lutidin und 4-Dimethylaminopyridin sowie bicyclische Amine in Betracht. Besonders bevorzugt werden Kaliumcarbonat, Natriumhydrid, Kaliumtert.-Butylat und Kaliumtert.-Pentylat.

25

Ebenso bevorzugt wird als Base Cäsiumcarbonat.

Die Basen werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen eingesetzt, sie können aber auch im Überschuß oder gegebenenfalls als

30 Lösungsmittel verwendet werden.

Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt. Es kann für die Ausbeute vorteilhaft sein, V in einem Überschuß bezogen auf IV einzusetzen.

35

Es kann von Vorteil sein, katalytische Mengen von Kupfer oder Cu(I)-Salzen, wie z.B. CuBr oder Cu-triflat einzusetzen.

Die Umsetzung von 3-Trifluormethyl-1H-pyrazol-1-yl-substituierten

40 Pyridinen der Formel III zu pyrazolylsubstituierten Thienyloxy-Pyridinen der Formel I erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 50°C bis 200°C, vorzugsweise 50°C bis 150°C, in einem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer Base [vgl. WO 98/40379; EP 1 101 764].

45

Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Gemische von C₅-C₈-Alkanen, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol, Tetrahydrofuran und Diethylenglycoldimethylether, 5 Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, sowie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon und Sulfolan, besonders bevorzugt Acetonitril, Diethylenglycoldimethylether, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon und Sulfolan. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet 10 werden.

Als Basen kommen allgemein anorganische Verbindungen wie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide wie Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Calciumhydroxid, Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydride wie Lithiumhydrid, Natriumhydrid, Kaliumhydrid und Calciumhydrid, Alkalimetallamide wie 15 Lithiumamid, Natriumamid und Kaliumamid, Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate wie Lithiumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallalkoholate 20 wie Natriummethanolat, Natriumethanolat, Kaliumethanolat, Kaliumtert.-Butylat und Kalium-tert.-Pentylat; organische Basen, z.B. tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triethylamin, Diisopropylethylamin und N-Methylpiperidin, Pyridin, substituierte Pyridine wie Collidin, Lutidin und 4-Dimethylaminopyridin sowie bicyclische 25 Amine in Betracht. Besonders bevorzugt werden Kaliumcarbonat, Natriumhydrid, Kalium-tert.-Butylat und Kalium-tert.-Pentylat.

Die Basen werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen eingesetzt; sie können aber auch im Überschuß oder gegebenenfalls als 30 Lösungsmittel verwendet werden.

Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt. Es kann für die Ausbeute vorteilhaft sein, II in einem Überschuß bezogen auf III einzusetzen.

35

Die für die Herstellung der Verbindungen I benötigten Ausgangsstoffe sind in der Literatur bekannt oder können gemäß der zitierten Literatur hergestellt werden [vgl. EP 1 101 764].

40 Die Reaktionsgemische werden in üblicher Weise aufgearbeitet, z.B. durch Mischen mit Wasser, Trennung der Phasen und gegebenenfalls chromatographische Reinigung der Rohprodukte. Die Zwischen- und Endprodukte fallen z.T. in Form farbloser oder schwach bräunlicher, zäher Öle an, die unter vermindertem Druck und bei mäßig 45 erhöhter Temperatur von flüchtigen Anteilen befreit oder gereinigt werden können. Sofern die Zwischen- und Endprodukte als

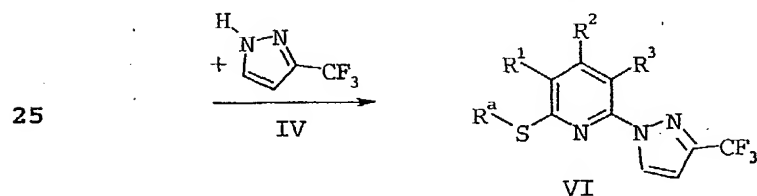
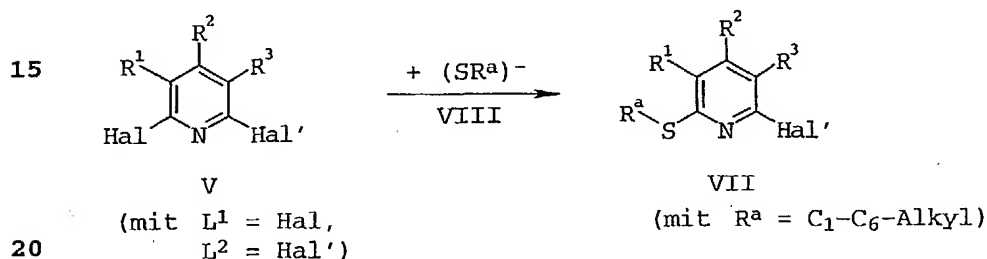
Feststoffe erhalten werden, kann die Reinigung auch durch Umkristallisieren oder Digerieren erfolgen.

Verfahren B

5

Ein Dihalogenpyridin der Formel V (mit $L^1 = \text{Hal}$ und $L^2 = \text{Hal}'$) wird mit Natrium- oder Kaliummercaptan der Formel VIII zu Pyridinen der Formel VII umgesetzt. R^a steht dabei für C_1 - C_6 -Alkyl, bevorzugt Methyl. Die Pyridine der Formel VII können anschließend mit einem

10 Pyrazol der Formel IV zu pyrazolylsubstituierten Pyridinen der Formel VI reagieren:



30 Die Umsetzung zu Pyridinen der Formel VII erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 0°C bis 80°C in einem inerten organischen Lösungsmittel [vgl. WO 98/40379].

Geeignete Lösungsmittel sind Ether wie Diethylether, Diisopropyl-
35 ether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, besonders bevorzugt Tetrahydrofuran.

Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

40

Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt.

Die Aufarbeitung kann in an sich bekannter Weise zum Produkt hin
45 erfolgen.

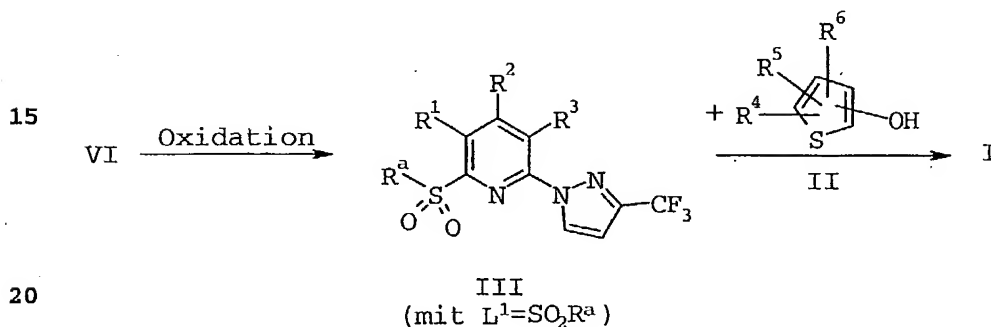
24

Die Umsetzung von Pyridinen der Formel VII zu pyrazolylsubstituierten Pyridinen der Formel VI erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 50 °C bis 200 °C, vorzugsweise 50 °C bis 150 °C analog der Umsetzung von V zu III (vgl. Verfahren A).

5

Anschließend werden die pyrazolylsubstituierten Pyridine der Formel VI zu Verbindungen der Formel III (mit $L^1 = \text{SO}_2\text{R}^a$) oxidiert. Durch die weitere Umsetzung mit Hydroxythiophenen der Formel II

10 Formel I:



Die Oxidation erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 0°C bis 25 100°C, vorzugsweise 25°C, in einem inerten organischen Lösungsmittel [vgl. J. March, Organic chemistry, 1992, 1201-1203.].

Geeignete Oxidationsmittel sind z.B. Metachlorperbenzoesäure, Peroxyessigsäure, Trifluorperoxyessigsäure, Wasserstoffperoxid, Natriumperiodat oder Oxon®. Es kann von Vorteil sein, die Reaktion in Gegenwart eines Katalysators, z.B. Natriumwolframat, durchzuführen.

Geeignete Lösungsmittel sind halogenierte Kohlenwasserstoffe wie 35 Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol.

Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt. Es kann für die Ausbeute vorteilhaft sein, das 40 Oxidationsmittel in einem Überschuß bezogen auf VI einzusetzen.

Die Aufarbeitung kann in an sich bekannter Weise zum Produkt hin erfolgen.

45

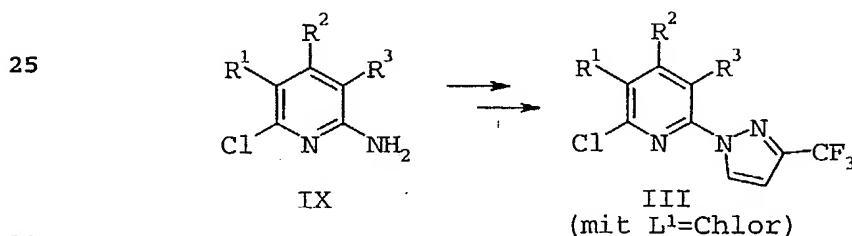
25

Die Umsetzung von Verbindungen der Formel III mit Hydroxythiophenen der Formel II erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie die Umsetzung von III zu I (vgl. Verfahren A).

5 Verfahren C

Es ist ebenso möglich den Stickstoffheterocyclus direkt aus einem entsprechenden Aminopyridin aufzubauen. Man erhält dann pyrazolylsubstituierte Pyridine, welche anschließend gemäß der zuvor
10 dargestellten Reaktionen weiter modifiziert werden können. Exemplarisch sei dies an der Überführung der Aminopyridine der Formel IX in die 3-Trifluormethyl-1H-pyrazol-1-yl-substituierten
Pyridine der Formel III (mit L¹=Chlor) dargestellt. Der Aufbau des Heterocyclus kann aber auf einer anderen Stufe der dargestellten
15 Varianten A, B und D bis F erfolgen.

Man überführt das Aminopyridin der Formel IX zunächst in die Diazoniumverbindung und erhält nach Hydrierung das entsprechende Pyridinhydrazin-Derivat. Anschließend setzt man mit
20 1,3-Dicarbonylverbindungen, Enolestern oder 1-Alkynylketonen in einer Cyclokondensation zum gewünschten Pyrazol um:



Die erhaltenen 3-Trifluormethyl-1H-pyrazol-1-ylsubstituierten Pyridine der Formel III können dann gemäß der hier vorgestellten
35 Reaktionen weiter modifiziert werden.

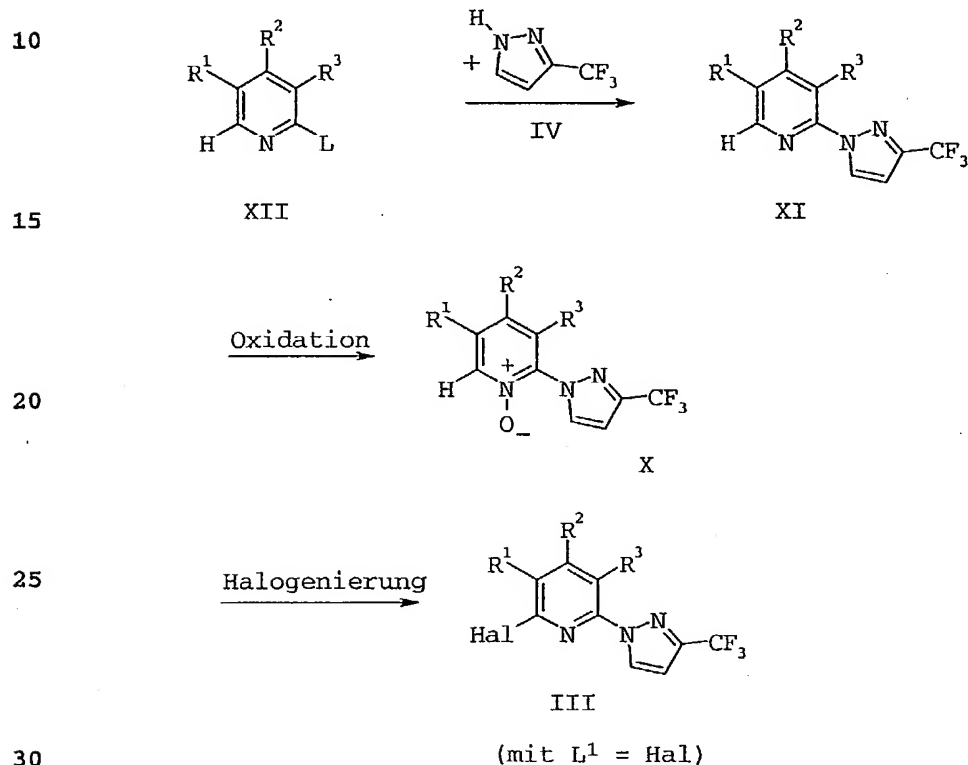
Die oben genannten Reaktionen sind im generellen literaturbekannt und werden unter anderem beschrieben in T. Eicher, S. Hauptmann, Chemie der Heterocyclen, 1994, 183; A. S. Tomcufcik, L. N. Star-
40 ker, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Pyridine and its Derivatives part. 3, 1962, 34-35.

Verfahren D

45 Bei dieser Variante werden Pyridine der Formel XII zunächst mit einem Pyrazol der Formel IV unter den gleichen Reaktionsbedingungen umgesetzt, unter denen auch die Umsetzung von V zu

26

III (vgl. Verfahren A) erfolgen kann. Anschließend oxidiert man zu Pyridin-N-oxiden der Formel X und durch Halogenierung erhält man 3-Trifluormethyl-1H-pyrazol-1-yl-substituierte Pyridine der Formel III mit $L^1 = \text{Hal}$. Pyrazolybsubstituierte Thienyloxy-Pyridine 5 der Formel I erhält man durch analoge Umsetzung der 3-Trifluormethyl-1H-pyrazol-1-yl-substituierten Pyridine der Formel III mit Hydroxythiophenen der Formel II wie bei Verfahren A beschrieben.



Die Oxidation der Pyridine der Formel XI zu Pyridin-N-oxiden der Formel X erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 0°C bis 100°C, vorzugsweise 0°C bis 25°C, in einem inerten organischen Lösungsmittel [vgl. G. C. Finger et al., J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 2674-2675; M. Tiecco et al., Tetrahedron 1986, 42, 1475-1485].

Geeignete Oxidationsmittel sind z.B. Metachlorperbenzoesäure, Peroxyessigsäure oder Wasserstoffperoxid.

Es kann von Vorteil sein, die Reaktion in Gegenwart eines Katalysators, z.B. Natriumwolframat, durchzuführen.

27

Geeignete Lösungsmittel sind halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol.

5

Trifluoressigsäure ist ebenfalls ein geeignetes Lösungsmittel.

Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt. Es kann für die Ausbeute vorteilhaft sein, das

10 Oxidationsmittel in einem Überschuß bezogen auf XI einzusetzen.

Die Aufarbeitung kann in an sich bekannter Weise zum Produkt hin erfolgen.

15 Die Halogenierung der Pyridin-N-oxide der Formel X zu 3-trifluormethyl-1H-pyrazol-1-yl-substituierten Pyridinen der Formel III mit $L^1 = \text{Hal}$ erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 25°C bis 200°C, vorzugsweise 80°C bis 150°C, in einem inerten organischen Lösungsmittel [vgl. H. E. Mertel, The Chemistry of Heterocyclic
20 Compounds, Pyridine and its Derivatives part 2, 1961, 305-307].

Geeignete Halogenierungsmittel sind z.B. Phosphoroxitrichlorid, Phosphoroxitribromid oder Sulfurylchlorid.

25 Thionylchlorid ist ebenfalls ein geeignetes Halogenierungsmittel.

Geeignete Lösungsmittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol.

30 Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt. Es kann für die Ausbeute vorteilhaft sein, das Halogenierungsmittel in einem Überschuß bezogen auf X einzusetzen.

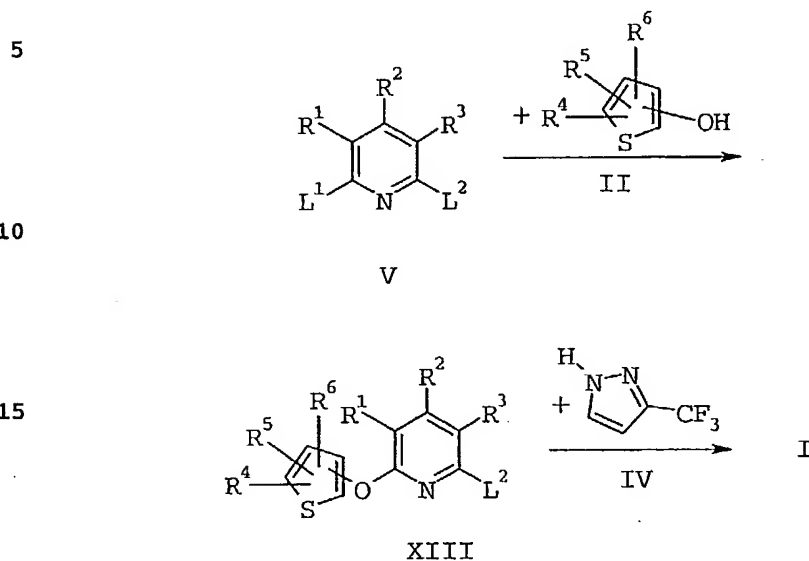
35 Die Aufarbeitung kann in an sich bekannter Weise zum Produkt hin erfolgen.

Verfahren E

40 Thienyloxy-Pyridine der Formel XIII erhält man durch die Umsetzung von Pyridinen der Formel V mit Hydroxythiophenen der Formel II (vgl. EP 955 300). Diese Reaktion erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 25°C bis 200°C, vorzugsweise 80°C bis 150°C analog der Reaktionsbedingungen, wie sie für die Umsetzung von III zu I
45 (vgl. Verfahren A) geschildert wurden. Anschließend werden die Thienyloxy-Pyridine der Formel XIII analog der Umsetzung von V zu

28

III (vgl. Verfahren A) mit Pyrazol-Derivaten der Formel IV zur Reaktion gebracht (vgl. EP 1 101 764):



Daneben kann die Umsetzung von XIII zu I auch nickel- oder palladiumkatalysiert erfolgen. Dann erfolgt die Umsetzung üblicherweise bei Temperaturen von 25 °C bis 130 °C in einem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer Base [vgl. B. Gradel et al., Tetrahedron Lett. 2001, 42, 5689-5692; J. F. Hartwig et al., J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 827-828].

L² ist dabei üblicherweise ein Halogenatom wie z.B. Chlor, Brom oder Iod, oder eine andere Abgangsgruppe, wie z.B. Trifluor-methylsulfonyloxy.

Als Katalysatoren eignen sich z.B. Nickel- oder Palladiumligandkomplexe, in denen das Metall in der Oxidationsstufe 0 vorliegt und vorzugsweise Nickel- bzw. Palladium(II)salze. Die Umsetzung mit Nickel- bzw. Palladium(II)salzen wird vorzugsweise in Gegenwart von Komplexliganden durchgeführt.

Als Nickel(0)komplexe kommen beispielsweise Nickelcarbenkomplexe in Frage.

Als Palladium(0)komplexligand kommen beispielsweise Tetrakis(triphenylphosphan)palladium, Palladium(diphenylphosphinoferrocen)dichlorid {[PdCl₂(dppf)]} oder Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium Pd₂(dba)₃ in Frage.

Als Nickel(II)salze eignen sich beispielsweise Nickelacetat und Nickelacetylacetonat.

Als Palladium(II)salze eignen sich beispielsweise Palladiumacetat und Palladiumchlorid. Bevorzugt wird in Gegenwart von Komplexliganden wie beispielsweise Diphenylphosphinferrocen (dppf) gearbeitet.

Die Herstellung der komplexen Nickelsalze kann in an sich bekannter Weise ausgehend von kommerziell erhältlichen Nickelsalzen wie Nickelchlorid oder Nickelacetat und den entsprechenden Phosphanen wie z.B. Triphenylphosphan oder 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan oder kommerziell erhältlichen Imidazoliniumsalzen erfolgen. Ein Großteil der komplexierten Nickelsalze ist auch kommerziell erhältlich.

Die Herstellung der komplexen Palladiumsalze kann in an sich bekannter Weise ausgehend von kommerziell erhältlichen Palladiumsalzen wie Palladiumchlorid oder Palladiumacetat und den entsprechenden Phosphanen wie z.B. Triphenylphosphan oder 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan erfolgen. Ein Großteil der komplexierten Palladiumsalze ist auch kommerziell erhältlich. Bevorzugte Palladiumsalze sind [(R)(+)-2,2'-Bis(diphenylphosphano)-1,1'-binaphthyl]palladium(II)chlorid, Bis(triphenylphosphan)palladium(II)acetat und insbesondere Bis(triphenylphosphan)palladium(II)chlorid.

Der Katalysator wird in der Regel in einer Konzentration von 0,05 bis 5 Mol%, bevorzugt 1-3 Mol%, eingesetzt.

Geeignete Lösungsmittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, sowie Dimethylformamid.

Als Basen kommen allgemein anorganische Verbindungen wie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide wie Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Calciumhydroxid, Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydride wie Lithiumhydrid, Natriumhydrid, Kaliumhydrid und Calciumhydrid, Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Caesiumcarbonat sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallalkoholate wie Natriummethanolat, Natriumethanolat, Kaliumethanolat und Kalium-tert.-Butylat in Betracht.

Die Basen werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen eingesetzt.

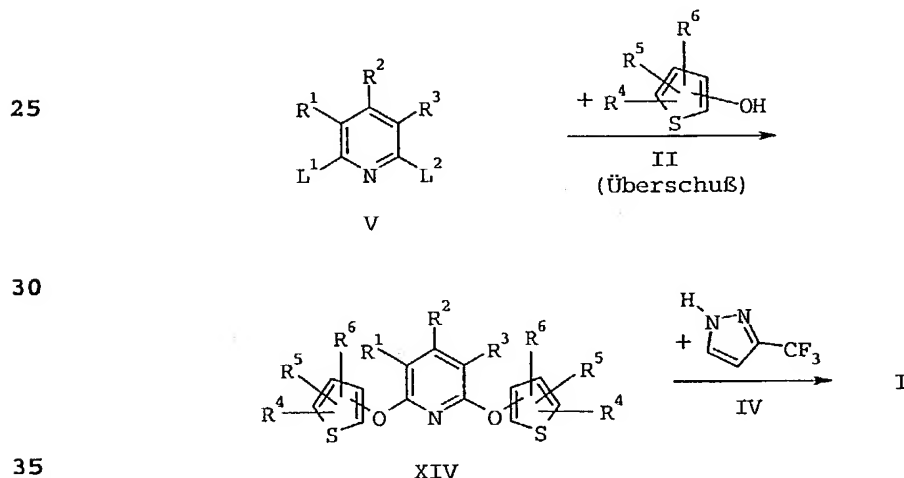
30

Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt. Es kann für die Ausbeute vorteilhaft sein, IV in einem Überschuß bezogen auf XIII einzusetzen.

- 5 Die Aufarbeitung kann in an sich bekannter Weise zum Produkt hin erfolgen.

Verfahren F

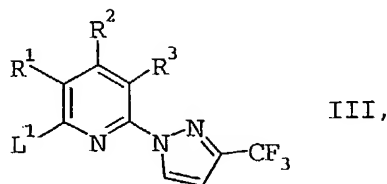
- 10 Alternativ zu Verfahren E erhält man di-thienyloxysubstituierte Pyridine der Formel XIV durch die Umsetzung von Pyridinen der Formel V mit einem Überschuß des Hydroxythiophens der Formel II (vgl. EP-A-955 300). Bevorzugt wird die Reaktion mit doppeltäquimolarem Verhältnis von II zu V durchgeführt. Diese Reaktion
- 15 erfolgt analog der Reaktionsbedingungen, wie sie für die Umsetzung von III zu I (vgl. Verfahren A) geschildert wurden. Anschließend werden die di-thienyloxysubstituierten Pyridine der Formel XIV üblicherweise bei Temperaturen von 25°C bis 200°C, vorzugsweise 80°C bis 150°C analog der Umsetzung von V zu III
- 20 (vgl. Verfahren A) mit Pyrazolen der Formel IV zur Reaktion gebracht (vgl. EP 1 101 764):



3-Trifluormethyl-1H-pyrazol-1-yl-substituierte Pyridinderivate der Formel III

40

45



31

wobei R^1 , R^2 und R^3 die für die Verbindungen der Formel I genannten Bedeutungen haben und L^1 für eine nucleophil austauschbare Abgangsgruppe wie Halogen, z.B. Chlor, Brom oder Iod, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyloxy, C_1 - C_4 -Halogenalkylsulfonyl-
 5 oxy oder Trialkylammonium, bevorzugt sind Fluor, Chlor oder Brom, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl wie z.B. Methylalkylsulfonyl, oder C_1 - C_4 -Halogenalkylsulfonyloxy, wie z.B. Trifluormethylsulfonyloxy, steht, sind ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

- 10 Die besonders bevorzugten Ausführungsformen der Zwischenprodukte in Bezug auf die Variablen entsprechen denen der Reste R^1 , R^2 und R^3 der Formel I.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel III, in denen

15

R^1 , R^3 Wasserstoff, Halogen, Cyano, C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkyl;

besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen wie Fluor, Chlor oder Brom, C_1 - C_6 -Alkyl, wie Methyl oder Ethyl;

20

insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Methyl; und

R^2 Wasserstoff, Halogen, Cyano, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkylthio oder COR^7 ;

25

besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, C_1 - C_6 -Halogenalkyl wie z.B. Fluormethyl, Chlormethyl, Brommethyl oder Trifluormethyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, wie z.B. Methoxy, oder C_1 - C_6 -Alkylthio;

30

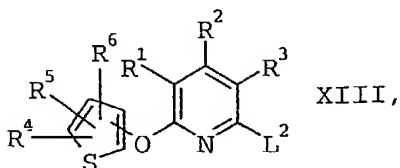
insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Trifluormethyl;

bedeuten.

35

Thienyloxy-Pyridinderivate der Formel XIII

40



- 45 wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 die für die Verbindungen der Formel I genannten Bedeutungen haben und L^2 für eine nucleophil austauschbare Abgangsgruppe wie Halogen, z.B. Fluor, Chlor oder

Brom, C₁-C₄- Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyloxy, wie z.B. Methylsulfonyloxy, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyloxy oder Trialkylammonium, bevorzugt sind Fluor, Chlor oder Brom, C₁-C₄-Alkylsulfonyl wie z.B. Methylsulfonyl, oder C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyloxy, wie z.B. Trifluormethylsulfonyloxy, steht, sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die besonders bevorzugten Ausführungsformen der Verbindungen der Formel XIII in Bezug auf die Variablen entsprechen denen der
 10 Reste R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ der Formel I.

Besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel XIII, in denen L² für Halogen, wie z.B. Fluor oder Chlor, steht.

15 Bevorzugt werden Verbindungen der Formel XIII, in denen

R¹, R³ Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Halogenalkyl;

20 besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen wie Fluor, Chlor oder Brom, C₁-C₆-Alkyl, wie Methyl oder Ethyl; insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Methyl

25 R² Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio oder COR⁷;
 30 besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano oder C₁-C₆-Halogenalkyl wie z.B. Fluormethyl, Chlormethyl, Brommethyl oder Trifluormethyl, C₁-C₆-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, oder C₁-C₆-Alkylthio;

insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Trifluormethyl; und

35 R⁴, R⁵, R⁶ Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl oder C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl;

40 besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylsulfonyl oder C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl; insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy;

45 sehr bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor, Trifluormethyl oder Difluormethoxy;

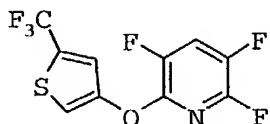
bedeuten.

Herstellungsbeispiele:

5 Gemäß Verfahren E:

2,3,5-Trifluor-6-(5-trifluormethyl-3-thienyloxy)pyridin

10



3 g (19.9 mmol) 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin, 3.34 g (19.9 mmol)

15 5-Trifluormethyl-3-hydroxythiophen und 5.48 g (39.7 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 30 ml DMF 12 h bei Raumtemperatur gerührt.

Nach Verdünnen mit 200 ml Wasser wurde mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt 4.86 g (16.3 mmol, 82%) der

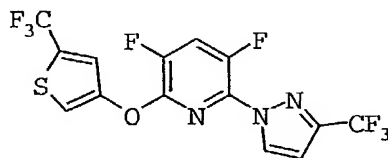
20 Titelverbindung.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.3 (s, 1H), 7.35 (s, 1H), 7.5 (m, 1H)

3,5-Difluor-2-(3-trifluormethyl-1H-pyrazol-1-yl)-6-(5-trifluor-

25 methyl-3-thienyloxy)pyridin

30



Eine Mischung von 0.2 g (0.67 mmol) 2,3,5-Trifluor-6-(5-trifluor-
35 methyl-3-thienyloxy)pyridin, 0.08 g (0.59 mmol) 3-Trifluor-
methyl-1H-pyrazol und 0.14 g (0.1 mmol) Kaliumcarbonat wurde in
20 ml N,N-Dimethylformamid (DMF) 12 h auf 80°C erhitzt. Anschlie-
ßend wurde mit Wasser und Essigsäureethylester verdünnt. Die
wäßrige Phase wurde mit Essigsäureethylester extrahiert, die ver-
40 einigten organischen Phasen wurden gewaschen, getrocknet und vom
Lösungsmittel befreit. Nach Säulenchromatographie (Petrolether/
MTBE 8:1 → 3:1) erhielt man 0.15 g (0.36 mmol, 61%) der Titel-
verbindung.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.7 (s, 1H), 7.3 (s, 1H), 7.4

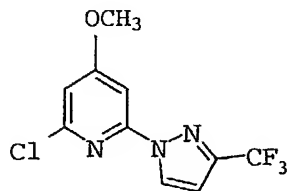
45 (s, 1H), 7.6 (t, 1H), 8.0 (s, 1H)

34

Gemäß Verfahren A:

2-Chlor-4-methoxy-6-(3-trifluormethyl-1H-pyrazolyl)pyridin

5

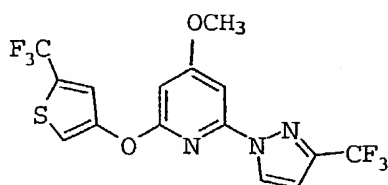


10

Eine Mischung aus 1 g (5.6 mmol) 2,6-Dichlor-4-methoxypyridin, 0.72 g (5.3 mmol) 3-Trifluormethylpyrazol, 3.7 g (11 mmol) Cäsiumcarbonat, 2 Spatelspitzen Bis[Kupfer(I)-trifluormethansulfonat]benzolkomplex und 3 Tropfen Essigsäureethylester in Xylol wurde 23 h bei 120 °C gerührt. Nach Verdünnen mit Wasser wurde mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt nach Säulenchromatographie (Petrolether/Essigsäureethylester 100:0 -> 0:100) 0.9 g (3.2 mmol, 61 %) der Titelverbindung.

4-Methoxy-6-(3-trifluormethyl-1H-pyrazol-1-yl)-2-(5-trifluormethyl-3-thienyloxy)pyridin

25



30

Eine Mischung aus 182 mg (1.1 mmol) 3-Hydroxy-5-trifluormethylthiophen, 299 mg (2.2 mmol) Kaliumcarbonat, 1 Spatelspitze 18-Krone-6 und 300 mg (1.1 mmol) 2-Chlor-4-methoxy-6-(3-trifluormethyl-1H-pyrazolyl)pyridin wurde 5.5 h bei 120 °C in 8 ml N-Methylpyrrolidon (NMP) gerührt. Der Ansatz wurde mit MTBE/Wasser 1:1 versetzt und mit Methyl-tert.-butylether (MTBE) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach Chromatographie erhielt man 200 mg (0.5 mmol, 44 %) der Titelverbindung.

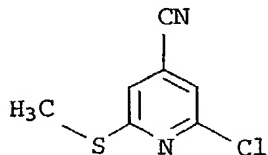
45

35

Gemäß Verfahren B:

2-Chlor-4-cyano-6-methylthiopyridin

5



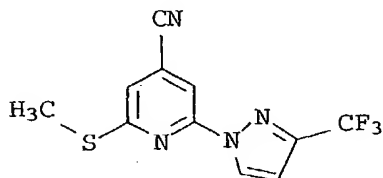
10

1.04 g (6 mmol) 2,6-Dichlor-4-cyanopyridin wurden mit 0.42 g (6 mmol) Natriumthiomethylat in THF 13 h unter Rückfluss gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet, eingeeengt und durch Säulenchromatographie (Cyclohexan/Essigester 7:1 -> 2:1) gereinigt, wodurch man 0.67 g (3.64 mmol, 61 %) der Titelverbindung erhielt.

20

4-Cyano-2-methylthio-6-(3-trifluormethyl-1H-pyrazol-1-yl)pyridin

25



30

Eine Mischung aus 0.65 g (3.52 mmol) 2-Chlor-4-cyano-6-methylthiopyridin, 0.43 g (3.17 mmol) 3-Trifluormethylpyrazol und 0.75 g (5.28 mmol) Kaliumcarbonat in DMF wurde 7 h bei 50 °C und 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet und vom Lösungsmittel befreit, worauf man 0.59 g (2,08 mmol, 55 %) der Titelverbindung erhielt.

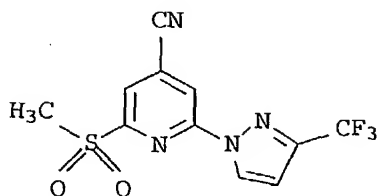
40

45

36

4-Cyano-2-methylsulfonyl-6-(3-trifluormethyl-1H-pyrazol-1-yl)
pyridin

5



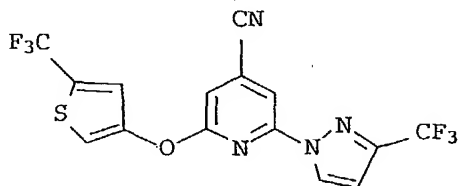
10

Zu 560 mg (1.97 mmol) 2-Cyano-2-methylthio-6-(3-trifluoromethyl-1H-pyrazol-1-yl)pyridin in Methanol wurden bei 0-5 °C 1.82 g (2.96 mmol) Oxon® in Wasser getropft. Der pH-Wert der
15 Lösung wurde bei 2-3 gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde 14 h bei Raumtemperatur gerührt, mit Wasser verdünnt und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt 540 mg (1.71 mmol, 87 %) der Titelverbindung.

20

4-Cyano-6-(3-trifluormethyl-1H-pyrazol-1-yl)-2-(5-trifluoromethyl-3-thienyloxy)pyridin

25



30

Eine Mischung aus 270 mg (1.62 mmol) 3-Hydroxy-5-trifluormethylthiophen, 540 mg (1.71 mmol) 4-Cyano-2-methylsulfonyl-6-(3-trifluormethyl-1H-pyrazol-1-yl)pyridin und 350 mg (2.57 mmol)
35 Kaliumcarbonat wurde in DMF 7 h bei 80 °C und 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wurde eingeeengt, mit Wasser versetzt und mit Essigsäureethylester extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Essigsäureethylester 100:0 -> 0:100) erhielt man 500 mg (1.24 mmol, 76 %) der
40 Titelverbindung.

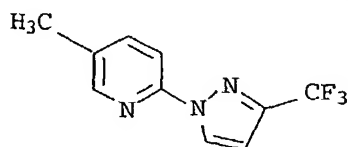
45

37

Gemäß Verfahren D:

5-Methyl-2-(3-trifluormethyl-1H-pyrazol-1-yl)pyridin

5



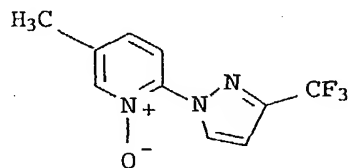
10

Eine Mischung aus 3.03 g (17.6 mmol) 2-Brom-5-methylpyridin, 3,59 g (26.4 mmol) 3-Trifluormethylpyrazol, 6.3 g (19.3 mmol) Cäsiumcarbonat, 3.17 g (17.6 mmol) Phenanthrolin, 2.06 g (8.8 mmol) Dibenzylidenaceton und einer Spatelspitze Bis{Kupfer(I)-trifluormethansulfonat}benzolkomplex in Xylol wurde 8 h bei 125 °C und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Diethylether verdünnt und die organische Phase mit gesättigter Ammoniumchlorid- und mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels wurde das Reaktionsgemisch durch Säulenchromatographie (Petrolether/MTBE 100:0 -> 50:50) gereinigt, wodurch man 3.0 g (13.2 mmol, 75 %) der Titelverbindung erhielt.

25

5-Methyl-2-(3-trifluormethyl-1H-pyrazol-1-yl)pyridin-N-oxid

30



35

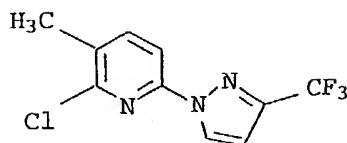
Zu 2.6 g (11 mmol) 5-Methyl-2-(3-trifluormethyl-1H-pyrazol-1-yl)pyridin in Trifluoressigsäure wurden 2 Spatelspitzen Natriumwolframat und insgesamt 11.9 ml 30 %ige Wasserstoffperoxidlösung gegeben. Nach 96 h bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und mit Essigsäureethylester extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach Säulenchromatographie (Cyclohexan/Essigsäureethylester 95:5 -> 0:100) erhielt man 1.6 g (6.6 mmol, 60 %) der Titelverbindung.

45

38

2-Chlor-3-methyl-6-(3-trifluormethyl-1H-pyrazol-1-yl)pyridin

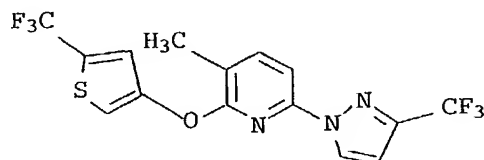
5



10 Zu 2.15 g (14 mmol) Phosphoroxotrichlorid wurden bei 80 °C portionsweise 1.7 g (7 mmol) 5-Methyl-2-(3-trifluormethyl-1H-pyrazol-1-yl)pyridin-N-oxid gegeben und 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Unter Kühlung wurde das Reaktionsgemisch hydrolysiert und mit Essigsäureethylester extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach Säulenchromatographie (Cyclohexan/Essigsäureethylester 100:9 -> 95:5) erhielt man 1.1 g (4.2 mmol, 60 %) der Titelverbindung.

20 3-Methyl-6-(3-trifluormethyl-1H-pyrazol-1-yl)-2-(5-trifluormethyl-3-thienyloxy)pyridin

25



30

Eine Mischung aus 0.38 g (2.3 mmol) 3-Hydroxy-5-trifluormethylthiophen, 0.5 g (1.9 mmol) 2-Chlor-3-methyl-6-(3-trifluormethyl-1H-pyrazol-1-yl)pyridin, 0.14 g (1 mmol) Kupfer(I)bromid und 0.52 g (3.8 mmol) Kaliumcarbonat wurde in DMF 15 h bei 120 °C und 60 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wurde eingeeengt, mit Wasser versetzt und mit Essigsäureethylester extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach Chromatographie (Kieselgel RP-18, Methanol/Wasser 8:2 -> 9:1) erhielt man 0.15 g (0.4 mmol, 20 %) der Titelverbindung.

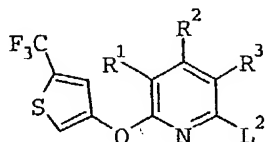
In den Tabellen 2 und 3 sind neben den voranstehenden Verbindungen noch weitere pyrazolylsubstituierte Thienyloxy-pyridine der Formel I sowie Thienyloxy-Pyridine der Formel XIII aufgeführt,

39

die in analoger Weise nach den voranstehend beschriebenen Verfahren hergestellt wurden oder herstellbar sind.

In Tabelle 4 werden neben den voranstehenden Verbindungen noch 5 weitere 3-Trifluormethyl-1H-pyrazol-1-yl-substituierte Pyridine der Formel III genannt, die in analoger Weise nach den voranstehend beschriebenen Verfahren hergestellt wurden oder herstellbar sind.

10



(mit $R^4 = 5\text{-CF}_3$, $R^5 = \text{H}$, $R^6 = \text{H}$;
Verknüpfung des Thiophenylrests
in 3-Position)

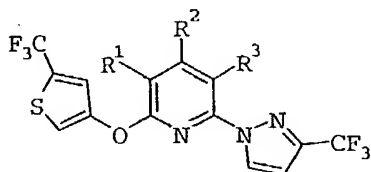
15

XIII

Tabelle 2

Nr.	R ¹	R ²	R ³	L ²	¹ H-NMR [400 MHz, CDCl ₃]
2.1	F	H	F	F	7.3 (s, 1H), 7.35 (s, 1H), 7.5 (m, 1H)

25



(mit $R^4 = 5\text{-CF}_3$, $R^5 = \text{H}$, $R^6 = \text{H}$;
Verknüpfung des Thiophenylrests
in 3-Position)

30

I

Tabelle 3

Nr.	R ¹	R ²	R ³	¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃)
3.1	H	H	H	6.7 (s, 1H), 6.9 (d, 1H), 7.2 (s, 1H), 7.4 (s, 1H), 7.8 (d, 1H), 7.9 (t, 1H), 8.2 (s, 1H)
3.2	H	CN	H	6.7 (s, 1H), 7.1 (s, 1H), 7.3 (s, 1H), 8.0 (s, 1H), 8.2 (s, 1H)
3.3	H	OCH ₃	H	4.0 (s, 1H), 6.3 (s, 1H), 6.6 (s, 1H), 7.2 (s, 1H), 7.3 (s, 1H), 7.4 (s, 1H), 8.2 (s, 1H)
3.4	CN	H	H	6.7 (s, 1H), 7.3 (s, 1H), 7.4 (s, 1H), 7.8 (d, 1H), 8.1 (s, 1H), 8.2 (d, 1H)
3.5	CF ₃	H	H	6.7 (s, 1H), 7.3 (s, 1H), 7.4 (s, 1H), 7.8 (d, 1H), 8.1 (s, 1H), 8.2 (d, 1H)

40

5	3.6	F	H	F	6.7 (s, 1H), 7.3 (s, 1H), 7.4 (s, 1H), 7.6 (t, 1H), 8.0 (s, 1H)
	3.7	Cl	Cl	Cl	6.8 (s, 1H), 7.1 (s, 1H), 7.2 (s, 1H), 7.7 (s, 1H)
	3.8	CH ₃	H	H	2.4 (s, 3H), 6.6 (d, 1H), 7.2 (s, 1H), 7.4 (s, 1H), 7.6 (d, 1H), 7.7 (d, 1H), 8.1 (d, 1H)

10

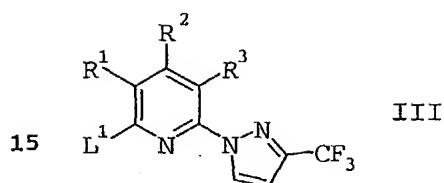


Tabelle 4

20	Nr.	R ¹	R ²	R ³	L ¹	¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃)
	4.1	H	OCH ₃	H	Cl	4.0 (s, 3H), 6.7 (s, 1H), 6.8 (s, 1H), 7.5 (s, 1H), 8.6 (s, 1H)
25	4.2	H	CN	H	SO ₂ CH ₃	3.3 (s, 3H), 6.8 (s, 1H), 8.2 (s, 1H), 8.5 (s, 1H), 8.6 (s, 1H)
	4.3	CH ₃	H	H	Cl	6.7 (s, 1H), 7.7 (d, 1H), 7.9 (d, 1H), 8.6 (s, 1H)
30	4.4	H	H	H	SO ₂ CH ₃	3.2 (s, 3H), 6.8 (s, 1H), 8.0 (d, 1H), 8.1 (t, 1H), 8.3 (d, 1H), 8.6 (s, 1H)
	4.5	CN	H	H	Cl	6.8 (s, 1H), 8.1 (d, 1H), 8.1 (d, 1H), 8.6 (s, 1H)
	4.6	CF ₃	H	H	Cl	6.7 (s, 1H), 8.1 (d, 1H), 8.2 (d, 1H), 8.6 (s, 1H)
35	4.7	Cl	Cl	Cl	Cl	6.5 (s, 1H), 7.2 (s, 1H)

Anwendung

Die pyrazolylysubstituierten Thienyloxy-Pyridine der Formel I und deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze eignen sich - sowohl als Isomerengemische als auch in Form der reinen Isomeren - als Herbizide. Die Verbindungen der Formel I enthaltenden herbiziden Mittel bekämpfen Pflanzenwuchs auf Nichtkulturflächen sehr gut, besonders bei hohen Aufwandmengen. In Kulturen wie Weizen, Reis, Mais, Soja und Baumwolle wirken sie gegen Unkräuter und Schädgräser, ohne die Kulturpflanzen nennenswert zu schädi-

gen. Dieser Effekt tritt vor allem bei niedrigen Aufwandsmengen auf.

In Abhängigkeit von der jeweiligen Applikationsmethode können die Verbindungen der Formel I bzw. sie enthaltenden herbiziden Mittel noch in einer weiteren Zahl von Kulturpflanzen zur Beseitigung unerwünschter Pflanzen eingesetzt werden. In Betracht kommen beispielsweise folgende Kulturen:

- 10 Allium cepa, Ananas comosus, Arachis hypogaea, Asparagus officinalis, Beta vulgaris spec. altissima, Beta vulgaris spec. rapa, Brassica napus var. napus, Brassica napus var. napobrassica, Brassica rapa var. silvestris, Camellia sinensis, Carthamus tinctorius, Carya illinoensis, Citrus limon, Citrus sinensis, Coffea arabica (Coffea canephora, Coffea liberica), Cucumis sativus, Cynodon dactylon, Daucus carota, Elaeis guineensis, Fragaria vesca, Glycine max, Gossypium hirsutum, (Gossypium arboreum, Gossypium herbaceum, Gossypium vitifolium), Helianthus annuus, Hevea brasiliensis, Hordeum vulgare, Humulus lupulus, Ipomoea batatas, Juglans regia, Lens culinaris, Linum usitatissimum, Lycopersicon lycopersicum, Malus spec., Manihot esculenta, Medicago sativa, Musa spec., Nicotiana tabacum (N. rustica), Olea europaea, Oryza sativa, Phaseolus lunatus, Phaseolus vulgaris, Picea abies, Pinus spec., Pisum sativum,
- 25 Prunus avium, Prunus persica, Pyrus communis, Ribes sylvestre, Ricinus communis, Saccharum officinarum, Secale cereale, Solanum tuberosum, Sorghum bicolor (s. vulgare), Theobroma cacao, Trifolium pratense, Triticum aestivum, Triticum durum, Vicia faba, Vitis vinifera und Zea mays.

30

Darüber hinaus können die Verbindungen der Formel I auch in Kulturen, die durch Züchtung einschließlich gentechnischer Methoden gegen die Wirkung von Herbiziden tolerant sind, verwandt werden.

- 35 Die Verbindungen der Formel I bzw. die sie enthaltenden herbiziden Mittel können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren wäßrigen Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, 40 Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

45

Die herbiziden Mittel enthalten eine herbizid wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel I oder eines landwirtschaftlich brauchbaren Salzes von I und für die Formulierung von Pflanzenschutzmitteln übliche Hilfsmittel.

5

Als inerte Hilfsstoffe kommen im Wesentlichen in Betracht:

Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt wie Kerosin und Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen
10 oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Paraffine, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline und deren Derivate, alkylierte Benzole und deren Derivate, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol und Cyclohexanol, Ketone wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, z.B. Amine wie N-Methylpyrrolidon und Wasser.
15

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Suspensionen, Pasten, netzbaren Pulvern oder wasserdispergierbaren Granulaten durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die
20 Substrate als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz, Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell
25 Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Als oberflächenaktive Stoffe (Adjuvantien) kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanolen sowie von Fettalkoholglykoether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner
35 Derivate mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenyl-, Tributylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylen- oder
40 Polyoxypropylenalkylether, Laurylalkoholpolyglykoetheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

- 5 Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und
- 10 Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

15

Die Konzentrationen der Verbindungen der Formel I in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in weiten Bereichen variiert werden. Im allgemeinen enthalten die Formulierungen etwa von 0,001 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 95 Gew.-%,

- 20 mindestens eines Wirkstoffs. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Die folgenden Formulierungsbeispiele verdeutlichen die Herstellung solcher Zubereitungen:

- I. 20 Gewichtsteile eines Wirkstoffs der Formel I werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen alkyliertem Benzol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in
- 30 100000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

- II. 20 Gewichtsteile eines Wirkstoffs der Formel I werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100000
- 45 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

- III. 20 Gewichtsteile eines Wirkstoffs der Formel I werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- IV. 20 Gewichtsteile eines Wirkstoffs der Formel I werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin-sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- V. 3 Gewichtsteile eines Wirkstoffs der Formel I werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- VI. 20 Gewichtsteile eines Wirkstoffs der Formel I werden mit 2 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gewichtsteilen Fettalkoholpolyglykoether, 2 Gewichtsteilen Natriumsalz eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates und 68 Gewichtsteilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.
- VII. 1 Gewichtsteil eines Wirkstoffs der Formel I wird in einer Mischung gelöst, die aus 70 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 20 Gewichtsteilen ethoxyliertem Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen ethoxyliertem Rizinusöl besteht. Man erhält ein stabiles Emulsionskonzentrat.
- VIII. 1 Gewichtsteil eines Wirkstoffs der Formel I wird in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Cyclohexanon und 20 Gewichtsteilen Wettol^R EM 31 (= nicht-ionischer Emulgator auf der Basis von ethoxyliertem Rizinusöl) besteht. Man erhält ein stabiles Emulsionskonzentrat.

- Die Applikation der Verbindungen der Formel I bzw. der herbiziden Mittel kann im Vorauf- oder im Nachaufverfahren erfolgen. Sind die Wirkstoffe für gewisse Kulturpflanzen weniger verträglich, so können Ausbringungstechniken angewandt werden, bei welchen die herbiziden Mittel mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt werden, daß die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe auf die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen oder die unbedeckte Bodenfläche gelangen (post-directed, lay-by).
- Die Aufwandmengen an Verbindung der Formel I betragen je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadium 0.001 bis 3.0, vorzugsweise 0.01 bis 1.0 kg/ha aktive Substanz (a.S.).
- Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können die pyrazolylsubstituierten Thienyloxy-Pyridine der Formel I mit zahlreichen Vertretern anderer herbizider oder wachstumsregulierender Wirkstoffgruppen gemischt und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen als Mischungspartner 1,2,4-Thiadiazole, 1,3,4-Thiadiazole, Amide, Aminophosphorsäure und deren Derivate, Aminotriazole, Anilide, Aryloxy-/Heteroaryloxyalkansäuren und deren Derivate, Benzoesäure und deren Derivate, Benzothiadiazinone, 2-(Hetaroyl/Aroyl)-1,3-cyclohexandione, Heteroaryl-Aryl-Ketone, Benzylisoxazolidinone, meta-CF₃-Phenyl-derivate, Carbamate, Chinolincarbonsäure und deren Derivate, Chloracetanilide, Cyclohexenonoximether-derivate, Diazine, Dichlorpropionsäure und deren Derivate, Dihydrobenzofurane, Dihydrofuran-3-one, Dinitroaniline, Dinitrophenole, Diphenylether, Dipyridyle, Halogencarbonsäuren und deren Derivate, Harnstoffe, 3-Phenyluracile, Imidazole, Imidazolinone, N-Phenyl-3,4,5,6-tetrahydrophthalimide, Oxadiazole, Oxirane, Phenole, Aryloxy- und Heteroaryloxyphenoxypropionsäureester, Phenyl-essigsäure und deren Derivate, 2-Phenylpropionsäure und deren Derivate, Pyrazole, Phenylpyrazole, Pyridazine, Pyridincarbonsäure und deren Derivate, Pyrimidylether, Sulfonamide, Sulfonylharnstoffe, Triazine, Triazinone, Triazolinone, Triazolcarboxamide und Uracile in Betracht.
- Außerdem kann es von Nutzen sein, die Verbindungen der Formel I allein oder in Kombination mit anderen Herbiziden auch noch mit weiteren Pflanzenschutzmitteln gemischt, gemeinsam auszubringen, beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von Schädlingen oder phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien. Von Interesse ist ferner die Mischbarkeit mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von

Ernährungs- und Spurenelementmängeln eingesetzt werden. Es können auch nichtphytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

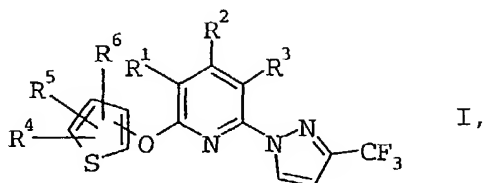
45

Patentansprüche

1. Pyrazolylylsubstituierte Thienyloxy-Pyridine der Formel I

5

10



in der die Variablen die folgenden Bedeutungen haben:

15

R^1, R^3 Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy oder C_1 - C_6 -Halogenalkoxy;

20

R^2 Wasserstoff, Halogen, Cyano, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Alkynyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Halogenalkenyl, C_2 - C_6 -Halogenalkynyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_3 - C_6 -Alkenyloxy, C_3 - C_6 -Alkynyloxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_6 -Alkylamino, Di-(C_1 - C_4 -alkyl)amino, C_1 - C_6 -Alkylthio, C_1 - C_6 -Halogenalkylthio, C_1 - C_6 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_6 -Halogenalkylsulfinyl, C_1 - C_6 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_6 -Halogenalkylsulfonyl oder COR^7 ;

25

30

R^4, R^5, R^6 Wasserstoff, Halogen, Cyano, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_1 - C_6 -Alkylthio, C_1 - C_6 -Halogenalkylthio, C_1 - C_6 -Alkylsulfonyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkylsulfonyl;

35

R^7 Wasserstoff, Hydroxy, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, Amino, C_1 - C_6 -Alkylamino oder Di-(C_1 - C_4 -alkyl)amino;

sowie deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze.

40

2. Pyrazolylylsubstituierte Thienyloxy-Pyridine der Formel I nach Anspruch 1, in der die Variablen

45

R^1, R^3 Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkyl;

48

R² Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Halogenalkyl,
C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino,
Di(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio oder COR⁷

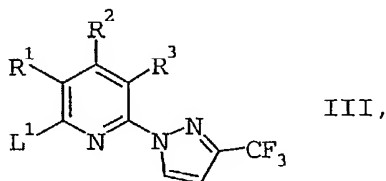
5 bedeuten.

3. Pyrazolylsubstituierte Thienyloxy-Pyridine der Formel I nach
Anspruch 1 oder 2, in der die Variablen

10 R⁴, R⁵, R⁶ Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl,
C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy;

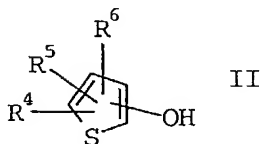
bedeuten.

15 4. Verfahren zur Herstellung von pyrazolylsubstituierten Thieny-
loxy-Pyridinen der Formel I gemäß Anspruch 1; dadurch gekenn-
zeichnet, daß man 3-Trifluormethyl-1H-pyrazol-1-yl-substi-
tuierte Pyridine der Formel III



25 wobei R¹, R² und R³ die unter Anspruch 1 genannten Bedeutungen
haben und L¹ für eine nucleophil austauschbare Abgangsgruppe
steht,

30 mit einem Hydroxythiophen der Formel II

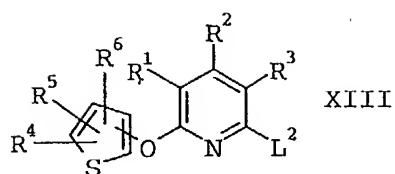


35 wobei R⁴, R⁵ und R⁶ die unter Anspruch 1 genannten Bedeutungen
haben, umgesetzt.

40 5. Verfahren zur Herstellung von pyrazolylsubstituierten Thieny-
loxy-Pyridinen der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man Thienyloxy-Pyridinderivate der Formel XIII

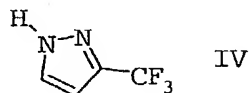
45

49



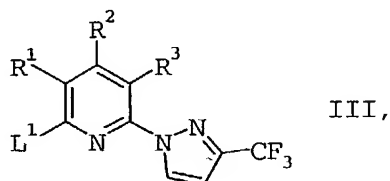
wobei R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ die unter Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben und L² für eine nucleophil austauschbare Abgangsgruppe steht,

mit einem Pyrazol-Derivat der Formel IV



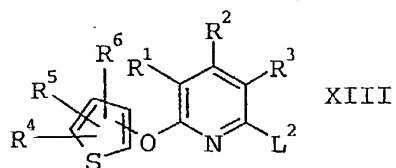
umsetzt.

6. 3-Trifluormethyl-1H-pyrazol-1-yl-substituierte Pyridine der Formel III



wobei R¹, R² und R³ die unter Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben und L¹ für eine nucleophil austauschbare Abgangsgruppe steht.

7. Thienyloxy-Pyridinderivate der Formel XIII



wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 die unter Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben und L^2 für eine nucleophil austauschbare Abgangsgruppe steht.

- 5 8. Mittel, enthaltend eine herbizid wirksame Menge mindestens
eines pyrazolylsubstituierten Thienyloxy-Pyridins der Formel
I oder eines landwirtschaftlich brauchbaren Salzes von I ge-
mäß den Ansprüchen 1 bis 3 und für die Formulierung von
Pflanzenschutzmitteln übliche Hilfsmittel.
- 10 9. Verfahren zur Herstellung von Mitteln gemäß Anspruch 8, da-
durch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge
mindestens eines pyrazolylsubstituierten Thienyloxy-Pyridin-
derivates der Formel I oder eines landwirtschaftlich brauch-
baren Salzes von I gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 und für die
15 Formulierung von Pflanzenschutzmitteln übliche Hilfsmittel
mischt.
10. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, da-
20 durch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge
mindestens eines pyrazolylsubstituierten Thienyloxy-Pyri-
dinderivates der Formel I oder eines landwirtschaftlich
brauchbaren Salzes von I gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 auf
Pflanzen, deren Lebensraum und/oder auf Samen einwirken läßt.
- 25 11. Verwendung der pyrazolylsubstituierten Thienyloxy-Pyridin-
derivate der Formel I und deren landwirtschaftlich brauchba-
ren Salze gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 als Herbizide.

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/09750

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D409/12 A01N43/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 99 24427 A (AMERICAN CYANAMID CO) 20 May 1999 (1999-05-20) cited in the application claims 14,15; table 5	1-11
Y	EP 1 101 764 A (BASF AG) 23 May 2001 (2001-05-23) cited in the application claim 1	1-11
A	EP 0 887 343 A (AMERICAN CYANAMID CO) 30 December 1998 (1998-12-30) claim 1	1-11
A	US 5 851 952 A (SCHEIBLICH STEFAN ET AL) 22 December 1998 (1998-12-22) claim 1	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *8* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 November 2002

Date of mailing of the international search report

15/11/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Baston, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/09750

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9924427	A	20-05-1999	US-- 5851952 A	22-12-1998
			US 5869426 A	09-02-1999
			AU 1303099 A	31-05-1999
			BR 9813965 A	26-09-2000
			EP 1028959 A1	23-08-2000
			JP 2001522848 T	20-11-2001
			WO 9924427 A1	20-05-1999
			US 6080861 A	27-06-2000
EP 1101764	A	23-05-2001	AU 7167900 A	24-05-2001
			EP 1101764 A1	23-05-2001
EP 0887343	A	30-12-1998	AU 750083 B2	11-07-2002
			AU 6904698 A	03-12-1998
			BR 9801724 A	14-03-2000
			CA 2238870 A1	30-11-1998
			CN 1201032 A	09-12-1998
			CZ 9801557 A3	16-12-1998
			EE 9800085 A	15-12-1998
			EP 0887343 A1	30-12-1998
			HU 9801264 A2	29-03-1999
			JP 11001474 A	06-01-1999
			MD 980153 A	31-12-1999
			NO 982469 A	01-12-1998
			NZ 330551 A	29-06-1999
			PL 326581 A1	07-12-1998
			SK 67998 A3	02-12-1998
			TR 9800958 A2	21-12-1998
			TW 445257 B	11-07-2001
			ZA 9804592 A	29-11-1999
US 5851952	A	22-12-1998	AU 1303099 A	31-05-1999
			BR 9813965 A	26-09-2000
			EP 1028959 A1	23-08-2000
			JP 2001522848 T	20-11-2001
			WO 9924427 A1	20-05-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09750

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07D409/12 A01N43/56

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
Y	WO-99 24427 A (AMERICAN CYANAMID CO) 20. Mai 1999 (1999-05-20) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 14,15; Tabelle 5	1-11
Y	EP 1 101 764 A (BASF AG) 23. Mai 2001 (2001-05-23) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1-11
A	EP 0 887 343 A (AMERICAN CYANAMID CO) 30. Dezember 1998 (1998-12-30) Anspruch 1	1-11
A	US 5 851 952 A (SCHEIBLICH STEFAN ET AL) 22. Dezember 1998 (1998-12-22) Anspruch 1	1-11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. November 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/11/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Baston, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09750

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9924427 A	20-05-1999	US 5851952 A	22-12-1998
		US 5869426 A	09-02-1999
		AU 1303099 A	31-05-1999
		BR 9813965 A	26-09-2000
		EP 1028959 A1	23-08-2000
		JP 2001522848 T	20-11-2001
		WO 9924427 A1	20-05-1999
		US 6080861 A	27-06-2000
EP 1101764 A	23-05-2001	AU 7167900 A	24-05-2001
		EP 1101764 A1	23-05-2001
EP 0887343 A	30-12-1998	AU 750083 B2	11-07-2002
		AU 6904698 A	03-12-1998
		BR 9801724 A	14-03-2000
		CA 2238870 A1	30-11-1998
		CN 1201032 A	09-12-1998
		CZ 9801557 A3	16-12-1998
		EE 9800085 A	15-12-1998
		EP 0887343 A1	30-12-1998
		HU 9801264 A2	29-03-1999
		JP 11001474 A	06-01-1999
		MD 980153 A	31-12-1999
		NO 982469 A	01-12-1998
		NZ 330551 A	29-06-1999
		PL 326581 A1	07-12-1998
		SK 67998 A3	02-12-1998
		TR 9800958 A2	21-12-1998
		TW 445257 B	11-07-2001
		ZA 9804592 A	29-11-1999
US 5851952 A	22-12-1998	AU 1303099 A	31-05-1999
		BR 9813965 A	26-09-2000
		EP 1028959 A1	23-08-2000
		JP 2001522848 T	20-11-2001
		WO 9924427 A1	20-05-1999